O. KIRRET

Keemilised TEKSTIIL-KIUDAINED

A-23620

O. KIRRET

KEEMILISED TEKSTIILKIUDAINED

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1961

6 T 7
K 46

Teos käsitleb tänapäeva tähtsamate keemiliste kiudainete, nii tselluloosi ja valkude baasil toodetavate tehiskiudainete kui ka täissünteetiliste kiudainete tootmistehnoloogiat, keemiat, omadusi, kasutusalasid, kiudainete kvalitatiivset ja kvantitatiivset keemilist analüüsi. Keemiliste kiudainete kohta toodud andmed on pärit Nõukogude Liidu ja välismaisest uuemast erialakirjandusest, seega peegeldavad nad täiesti reljeefselt tänapäeva ühte aktuaalsemat keemiatööstuse haru — keemiliste kiudainete tootmist.

Raamat pakub huvi laiemale lugejaskonnale, kellel on keemiaalaseid teadmisi keskkooli programmi ulatuses.

Osa raamatus toodud materjalidest on kasutatavad õppevahendina tehnikumides ja ka Eesti NSV kõrgemates koolides.

TARTU [illegible]
RAAMATUKOGU

SAATEKS

Nõukogude Liidu Kommunistliku Partei maipleenumi ja XXI kongressi otsused on pöördelise tähtsusega keemiatööstuse tormiliseks arendamiseks seitseaastakul 1959.—1965. a. Neis otsustes pööratakse suurt tähelepanu sünteetiliste materjalide ja keemiliste kiudainete (tehis- ja sünteetiliste kiudude) tootmisele, mis 1965. aastaks peab kasvama 4-kordseks ning nende hulgas eriti väärtuslike sünteetiliste kiudainete tootmine peab kasvama 12—13-kordseks võrreldes 1958. a. toodanguga. Keemiatööstuse hiigelarendamine on võimalikuks osutunud seetõttu, et Nõukogude Liidus on väljaarendamisel nafta- ja maagaasitööstus ning samuti ka kivisöe koksikeemiatööstus, mis annavad sünteesikeemiale vajalikke lähteaineid peaaegu piiramata kogustes.

Muu kõrval hakatakse käesoleval seitseaastakul arendama ka meie vabariigi põlevkivikeemiatööstust, kust samuti on mõeldav saada suurtes kogustes lähteaineid sünteetiliste materjalide tootmiseks.

Käesoleva teose eesmärgiks on tutvustada asjasthuvitatud laiemat lugejaskonda ühe perspektiivsema keemiatööstuse haru — keemiliste kiudainete tööstusega, keemiliste kiudainete keemia ja tootmistehnoloogiaga, keemiliste kiudainete tähtsamate omaduste, nende kvalitatiivse ja kvantitatiivse keemilise analüüsi ning kiudainete praktiliste kasutusaladega.

Meie vabariigis tekstiilitööstus on üks tähtsamaid tööstusharusid, mille tehnilise taseme edasiarendamisele pannakse suurt rõhku. Selle kõrval pole vähema tähtsusega tekstiilitööstuse varustamine ajakohaste tekstiiltooraine-tega, milledest tänapäeval väärivad suurt tähelepanu keemilised kiudained nii looduslike kõrgmolekulaarsete ühendite kui ka sünteetilisel teel saadavate kõrgmolekulaarsete ühendite alusel.

Uute keemiliste kiudainete kasutamine tekstiilitööstuses võimaldab üha suuremal hulgal varustada elanikkonda nägusate ja vastupidavate tekstiiltoodetega.

Peab märkima, et meie vabariigi üha arenev tekstiilitööstus, kui teda varustatakse kvaliteetsete toormaterjalidega, on võimeline tootma mitmesuguseid tooteid, mis võivad rahuldada ka nõudlikumat tarbijat.

Kujuka näite selle kohta annavad 1958. a. Brüsseli maailmanäitusel vabariigi tekstiilikäitistele — „1. detsembri" nimeline tekstiilikäitis ja trikootööstus „Marat" — määratud auhinnad.

Tallinn,
oktoober 1959

OSKAR KIRRET

SISSEJUHATUS

1. KEEMILISTE KIUDAINETE TOOTMISE ARENG

Inimeste kehakatte probleem on sama vana kui inimkonna ajalugugi. Küllaldase toitumise kõrval oli riietus, õigemini küll kehakate, juba inimkonna koidikul üks põhjapanevaid eeldusi inimeste eluks maakeral. Kui kiviajal elanud inimene oma keha kaitses ilmastiku mõjude eest loomanahkadega, siis käsikäes inimkonna arenemisega tulid järjest enam kasutusele looduslikud kiudained nii taime- kui ka loomariigist. Riietus ei paku mitte üksi kaitset külma ja vihma eest, vaid ta on juba ammust ajast kujunenud oluliseks vahendiks inimesele välise ja nägusa ilme andmiseks. Riietuses väljenduvad rahvaste kultuur kui ka tsivilisatsioon, mis allub teatud epohhi moe ja maitse nõuetele.

Riietuse küsimusega selle sõna laiemas mõistes puutub inimene iga päev kokku. Järgnevalt vaadeldaksegi lähemalt tänapäeval eriti ulatuslikult arenenud keemiliste kiudainete tootmise arengut, nende tootmise protsesside keemilisi aluseid, omadusi ning kasutusalasid.

Tänapäeval liigitatakse tekstiilitööstuses kasutatavaid kiudaineid kahte suurde rühma (vt. tabel 1) olenevalt sellest, kas saadakse neid loodusest või toodetakse neid keemiliste protsesside abil: 1) looduslikud kiud ja 2) keemilised kiud.

Looduslikud kiud omakorda on taimse, loomse või anorgaanilise (kitsamas mõttes veel mineraalse) päritoluga. Looduslikud kiud keemilisest seisukohast koosnevad looduses toimunud keerukate elutegevuse (biokeemiliste) protsesside ja maakoore kujunemisprotsesside (geokeemiliste) tulemusel tekkinud keerulise ehitusega hiigelmolekulidest ehk makromolekulidest — tselluloosi, valgu ja ränihappeühendeist. Tekstiilitööstuses toorainetena kasutusele tulevad kiudained teevad läbi terve rea mehaanilisi protsesse.

Keemilisteks kiudaineteks nimetatakse kiudaineid, mida saadakse looduslikest või sünteetilistest kõrgmolekulaarsetest ühenditest. Vastavalt kõrgmolekulaarse ühendi või polümeeri päritolule, mida kasutatakse keemiliste kiudainete tootmiseks,

jaotatakse keemilised kiud omakorda kahte rühma: 1) tehiskiud-ained, 2) sünteetilised kiudained.

Tehiskiudainete avastamise küsimus on vanem kui sagedasti arvatakse. Juba 1665. a. tuntud inglise füüsik Robert Hooke kirjutas: „Ma mõtlen sageli, et on võimalik nähtavasti leida teid kunstlikult saada kleepivat massi analoogiliselt sellega, mis tekib siidiussil või isegi veel paremat. Kui selline mass leitakse, siis nähtavasti kergemaks ülesandeks on leida teed sellest massist peene niidi tõmbamiseks. Ma ei hakka mainima selle laiutise tähtsust, see on täiesti silmanähtav. Kui see arvamus on geniaalsele uurijale stiimuliks vastavate katsete püstitamiseks, siis mina olen rahuldatud."

70 aastat hiljem teine omaaja silmapaistev füüsik, prantslane Réamur, väljendas: „Siid on ainult kummi (vaik), mis on kuivanud. Kas meie ise kummist või vaikudest siidi valmistada ei saa?"

Nende ideede avaldamisest kuni esimeste tehislikult valmistatud kiududeni tuli läbi teha pikk ja küllaltki vaevarikas teekond, kuid lõppeks lahendati see probleem teaduse ja tehnika poolt.

Klaaskiudained on vanimaid sünteetilisi kiudaineid, nii näiteks anti 1822. a. patent lambitahtide valmistamiseks tõmmatud klaasniitidest. 1838. a. avastas Regnault esimese vinüülrühma kuuluva vaigu, millega oli avastatud esimene sünteetiline polümeer. Samal aastal avastas ta ka veel vinülideenkloriidi.

Nitrotselluloos avastati 1846. a. Schönbeini poolt, samuti ka tselluloosatsetaat 1856. a. Alles XIX sajandi keskpaiku hakati eespool väljendatud ideid praktiliselt realiseerima. Esimene patent tehiskiudaine valmistamiseks tselluloosnitraadi alkoholi ja eetri lahusest võeti 1853. a. Inglismaal Audermasi poolt. Üheksa aastat hiljem esitati Prantsuse akadeemiale Osanami artikkel, milles analüüsiti siidiussi niidi valmistamise protsessi ning tehti ettepanek kasutada tehiskiudude tootmisprotsessis ketrusdüüsi.

Schweitzer avastas tselluloosi lahustuvuse vaskoksüüdammoniaagis. Nii Audermasi kui ka Osanami ettepanekud ei leidnud tööstuslikku rakendust. Esimesena valmistas niidikujulist tehiskiudainet inglane Swan 1883. a. Tema menetlusel suruti nitrotselluloosi äädikhappeline lahus läbi peente avade etüülalkoholi sisaldavasse ketrusvanni. Selliselt saadud kiudainet denitreeriti (vabastati nitrorühmast). Denitreerimata nitraatsiid oli nagu lõhkeaine (püroksüliin) tulekardetav ega olnud praktikas kasutatav.

Swan nimetas tema enda poolt valmistatud niiti kunstsiidiks ning soovitas seda peale karboniseerimist kasutada hõõglampide niitidena.

Nitraattehissiidi tööstusliku tootmise eesmärgil organiseeris prantsuse insener H. de Chardonnet 1884. a. aktsiaseltsi. Sage-

dasti nimetatakse nitraatsiidi ka šardonneesiidiks. Mõni aasta hiljem, 1891. a. lasti Prantsusmaal Besanconi linnas käiku esimene nitraattselluloosi-tehiskiudaine tehas. Mainitud menetlusel toodetud nitrosiid kujutas endast tselluloosi lämmastikhappe seebistatud estrit, s. t. hüdraattselluloosi või regenereeritud tselluloosi. Samast ajast peale hakati tööstuslikus ulatuses tootma ka tehiskiudainet tselluloosist ja tema estreist.

Sajandi vahetusel tekkis nitraatsiidile tugev konkurent vaskammoniaaksiidi (lühidalt vasksiidi) näol, mis oma paremate kiu omaduste tõttu hakkas nitraatsiidi turult välja tõrjuma. Vaskammoniaaksiidi tootmine põhjeneb tselluloosi lahustumisel vaskoksüüdammoniaagi lahuses või Schweitzeri reaktiivis. Vasksiidi tööstuslik tootmine on seotud Pauly, Fremery, Bromerti ja Urbani nimedega. Tänapäeval moodustab vasktehiskiudude toodang umbes 1,5% maailma keemiliste kiudainete toodangust.

Üheks keemiliste kiudainete alal tehtud tähtsamaks leiutiseks osutus Crossi, Bevani ja Beadle'i poolt 1892. a. tehtud avastus, et tselluloos naatriumhüdroksüüdi (seebikivi) lahusega ja väävelsüsinikuga käsitsemisel annab naatriumtselluloosksantogenaadi, milline on vees ja leelises lahustis lahustuv. Crossi, Bevani ja Beadle'i poolt võeti 1893. a. patent viskoossete kontsentreeritud tselluloosksantogenaatide lahuste saamiseks lahjendatud leelislahuses, milliseid nad nimetasid viskoosiks. Veel kulus kümme aastat, enne kui Stearn ja hiljem Müller töötasid välja ketrusvanni lahuste koostise, selleks et viskooslahusest kiudusid saada.

Esimene viskoostehiskiu tehas lasti käiku Coventrys (Inglismaal) 1905. a. Sellest ajast peale kuni tänaseni on viskoosmenetlus kujunenud juhtivaks menetluseks keemiliste kiudainete tootmise alal tselluloosi tooraine baasil. Käesoleval ajal moodustab viskoostehiskiudude (siid, kordniit ja staapelkiud) tootmine umbes 80% maailma keemiliste kiudude (tehis- ja sünteetilised kiud) toodangust.

Nitraat-*, vask- ja viskoostehiskiudude puuduseks on, et nende tugevus märjalt on palju väiksem kui kuivalt. Sellest puudusest on aga vabad neljandat liiki tselluloostehiskiudained — atsetaattehiskiud. Atsetaattehissiidi hakati tööstuslikult tootma 1918. a. Ameerikas. Atsetaat- kui ka vaskoksüüdammoniaak-tehiskiudude valmistamiseks kasutatakse peamiselt puuvill-linterit (puuvilla seemne lühikiud), viimasel ajal ka vääristselluloosi. Atsetaatsiidi toodang moodustas 1957. a. umbes 10% maailma tehiskiudude toodangust.

Tabelist 2 nähtub, et viimase kolmekümne aasta jooksul on maailma keemiliste kiudainete tehis- ja sünteetiliste kiudainete toodang üle 20 korra suurenenud.

---

* Nitraatkiudu enam ei toodeta.

Tabel 2

Keemiliste kiudainete maailma toodang

Aastad	1900	1913	1927	1933	1937	1940	1945	1950	1953	1955	1957
Tuhandetes tonnides	0,9	12	135	315	821	1119	634	1633	2000	2530	2873

Samal ajal on tõusnud ka keemiliste kiudainete toodangu osatähtsus maailma kiudainete kogutoodangus, kusjuures toodangu hulga poolest jäävad keemilised kiudained maha ainult puuvilla toodangust (vt. tabel 3).

Kui puuvilla toodang 1930. a. kogu maailma kiudainete toodangust moodustas kuni 80%, siis 1950. a. oli puuvilla toodang langenud 67,9%-le. Villa toodang moodustas 1930. a. 15%, 1956. a. langes see 11%-le.

Seoses keemiliste kiudainete toodangu kasvuga paraneb järjest ka nende kvaliteet ja alaneb nende omahind, nii on viskoosstaapelkiu hind peaaegu võrdne parimate puuvillakiudude hinnaga.

Tabelist 4 selgub, et viimastel aastatel koos keemiliste kiudainete kogu toodangu kasvuga on ka sünteetiliste kiudainete osatähtsus tublisti suurenenud, mis moodustas 1957. a. 14,2% keemiliste kiudainete kogutoodangust.

Keemiliste kiudainete tööstus on viimase 20—30 aasta jooksul kujunenud võimsaks moodsa keemiatööstuse haruks, mis omab suurt tähtsust tekstiilitööstuse varustamisel suurepäraste omadustega toorainetega.

Tabel 3

Tekstiilkiudainete toodang Z. A. Rogovini järgi

Kiudaine	1950. a.		1956. a.	
	Tuhandetes tonnides	Kogutoodangust %	Tuhandetes tonnides	Kogutoodangust %
Puuvill	5816	67,9	8080	66,9
Vill	1055	13,0	1287	11,0
Looduslik siid	19	0,2	27	0,25
Keemilised kiudained . .	1636	18,9	2680	21,85

Võrdluseks võiks tuua, et 1956/57. aastal toodeti maailmas 8 512 000 t puuvilla, džuuti 1 800 000 t, lina 1 400 000, villa 1 315 000 t ja kanepit 1 250 000 t. Siidi toodang 27 000 t oli umbes 50% Teise maailmasõjaeelsest toodangust.

Tabel 4

Keemiliste kiudude maailmatoodang 1957. a. tuhandetes tonnides G. E. Birgeri järgi

Kiudaine nimetus	Aastad		
	1950	1956	1957
I. Tselluloostehiskiud			
Viskoostehissiid	462,2	506,0	500,9
Atsetaattehissiid	207,0	170,0	173,0
Kokku tehissiidi	669,0	676,0	673,9
Viskoos kõrgtugevsiid	189,3	338,0	361,1
Kokku staapelkiudu	858,3	1014,0	1035,0
Viskoos staapelkiud	673,3	1329,0	1388,9
Atsetaat staapelkiud	60,7	41,0	40,1
Kokku staapelkiud	737,0	1370,0	1429,0
II. Sünteetilised kiud			
Sünteetiline siid	55,3	201,0	260,0
Staapelkiud	13,8	109,0	149,0
Kokku sünteetilisi kiude	69,1	310,0	409,0
Maailma kogutoodang	1664,4	2694,0	2873,0

Alates 1930. a. on tselluloosi baasil toodetud keemilised kiudained (tehissiid ja tsellvill ehk staapelkiud) kujunenud nagu mingisugusteks erilisteks klassilisteks kiudaineteks. 1940. a. paiku hakkas arenema sünteetiliste kiudainete tootmine. Sünteetiliste kiudainete maailmatoodang oli 1940. a. 2500 t, kuna aga tehiskiudude toodang oli 1 116 000 tonni.

Tehiskiudude peamiseks lähtetooraineks on puidu tselluloos, mis on tekkinud taimede kasvu- ja eluprotsesside tagajärjel.

Viimastel aastatel on asutud tootma alginaatkiude, mida saadakse pruunvetikatest eraldatud algiin- ehk polümannuroonhappest.

Käesoleva sajandi kolmekümnendate aastate keskpaiku hakati valkudest tootma tehiskiudainet. Selleks kasutati piimas leiduvat valku — kaseiini. Algul osutati kaseiinkiududele suurt tähelepanu, kuna arvati, et neist võib saada esmajärguline villa aseaine. Kaseiini kõrval kasutatakse tehisvalkkiudude tootmiseks sojaoa, maapähkli, maisi ja kalavalkusid. Tehisvalkkiud ei ole leidnud laiemat rakendust madala mehaanilise tugevuse tõttu, eriti just märjas olekus, ja veel seetõttu, et nende valmistamise toorained kujutavad endast toiduks kasutatavaid valke.

Tehisvalkkiudainete maailmatoodang pole kuigi suur, ta piirdub mõne tuhande tonniga, mis moodustab ainult mõne kümnendiku protsendi keemiliste kiudainete maailmatoodangust.

Teatavas mõttes pöördelist tähtsust keemiliste kiudainete tootmise arengus omas sünteetiliste kiudainete avastamine. Käesoleva sajandi kolmekümnendate aastate lõpul alustati sünteetiliste kiudainete tööstusliku tootmisega. Sünteetiliste kiudainete saamine on seotud väljapaistva ameerika keemiku W. Carothersi nimega, kes rida aastaid (1929—1936) väldanud uurimistöö tulemusena lahendas sünteetilise polüamiidkiu nailoni tootmise võimaluse.

Järgnevalt väärib märkimist polüakrüülnitriilkiudude avastamine sakslase H. Reini poolt 1943. a. ja samal aastal ameeriklaste R. Houtzi ja G. Lathami poolt.

Sünteetilisi kiudaineid toodetakse toorainetest, mis pole tekkinud mitte mingisuguse eluprotsessi tagajärjel. Siin on tegemist toorainega, mis on pärit maakera mineraalrikkustest ning läbi teinud terve rea keemilisi muundumise ja sünteesi protsesse. Sünteetilised kiud selle sõna kitsamas tähenduses on kiud, mis on pärit keemiku retordist. Toorainetele, mis on selliste kiudude tootmiseks vajalikud, esitatakse teatud nõudeid. Sünteetiliste kiudude valmistamiseks kasutatavad keemilised protsessid ja ainete muundumised kuuluvad suurte molekulide ehk makromolekulide keemia valdkonda.

Molekulide all mõistetakse teatavasti keemilise ühendi kõige väiksemat osakest, millel on olemas konkreetse ühendi koostis ja omadused. Keemiliste ühendite, nagu vee või alkoholi molekulid on harilikult väga väikesed, nende pikkused on suurusjärgus 10^{-8} cm või $^{1}/_{100\,000\,000}$ (üks sajamiljondik sentimeetrit).

Selliste mainitud molekulide kõrval leidub looduses veel nn. hiigelmolekule, mis on 100 korda suuremad ja millede pikkused võivad olla $^{1}/_{1\,000\,000}$ cm. Ka need molekulid on veel nii väikesed, mida ei nähta parimates valgusmikroskoopides. Sellistest hiigelmolekulidest on väga paljud orgaanilised ained, mis omavad elusorganismides väga tähtsat osa (näiteks tselluloos, tärklis ja valgud). Keemiliste uurimuste tulemusel on tehtud kindlaks, et sellised ained ei teki ainult elava raku muundumisprotsessides, vaid et neid võib saada ka lähtudes lihtsatest keemilistest ühenditest tehislikult. Tänapäeval laialt tuntud tehisvaigud või sünteetilised vaigud on saadud sünteesiprotsessidel.

Alles 25 aastat tagasi õnnestus sünteesida selliseid makromolekule või hiigelmolekule, milledest sai toota sünteetilisi kiudaineid. Kõrgmolekulaarseid ühendeid või hiigelmolekule võib saada tehislikult paljudest väga lihtsa ehitusega molekulidest, nagu etüleenist, propüleenist, atsetüleenist jt. nende keemilise ühendamise teel suurteks molekulideks. Paljude lihtsate molekulide (monomeeride, kreeka k. *mono* — üks) ühendamise protsessi

üheks suureks molekuliks olenevalt reaktsiooni iseloomust nimetatakse kas polümerisatsiooniks või polükondensatsiooniks ning saadud uut ühendit (ainet) — polümeeriks (kreeka k. *polü* — palju). Polümeeride molekule võib saada paljudest monomeeride molekulidest (tavaliselt enam kui 1000 monomeeri molekuli võivad omavahel liituda). Ühesuguste monomeeride liitumisel saadakse polümeer, erinevate monomeeride puhul aga kopolümeer.

Monomeerid võivad ühineda mitmesugustes variantides. Tekkinud hiigelmolekulid erinevad üksteisest lähtemonomeeride, nende arvu ja makromolekuli ehituse poolest. Makromolekulid, milledest tahetakse ketrusprotsessil moodustada kiudusid, peavad ise omama niidikujulist struktuuri. Sagedasti räägitakse niitmolekulidest ehk lineaarsetest ahelmolekulidest, kuna sellised molekulid, võrreldes nende laiustega, on erakordselt pikad. Kiudude moodustamiseks kohaseid lähteainete molekule muundatakse keemiatööstuses polümerisatsiooni protsessil makro- või hiigelmolekulideks. Polümerisatsiooni protsessil reastatakse üksikud väikesed molekulid nagu ahelalülid üksteise kõrvale ja seostatakse need keemiliselt omavahel. Selle tulemusel tekib ahelakujuline hiigelmolekul, mis oma mõõdete suhtelt sarnaneb niidiga. Hiigelmolekulide kujundamise protsesse teostatakse tavaliselt kõrgendatud rõhul ja temperatuuril katalüstide (protsessi kulgemist kiirendavad ained) juuresolekul. Makromolekulide saamiseks kasutatakse kolme põhilist menetlust: polümerisatsiooni, polükondensatsiooni ja polüaditsiooni. Polümerisatsioonil, nagu mainitud, liituvad üksikud lihtsa ehitusega molekulid või monomeerid ahelataoliselt üheks makromolekuliks, kusjuures ühtki kolmandat ainet ei moodustu ega ka eraldu.

Polükondensatsioonil liituvad üksikud lihtsad molekulid suuremateks makromolekulideks, kusjuures tekivad kõrvalproduktid, näiteks vesi, alkohol või ammoniaak.

Polüaditsioonil molekulid seotakse mitmesuguste reaktsioonist osavõtvate molekulide rühmade poolt, mille juures vesiniku aatomid nihutatakse ära oma esialgsetest asukohtadest.

Mainitud kolmel põhilisel sünteesi menetlusel saadakse tänapäeval kõrgmolekulaarseid ühendeid, milledest valmistatakse ketrusprotsessil sünteetilisi kiudaineid. Kiudusid moodustavad polümeerid peavad lahustuma mõnedes laialdaselt kasutatavais lahusteis, näit. atsetoonis jt. ja andma küllaltki kontsentreeritud lahuseid, samuti peavad nad minema veniv-sulavasse olekusse ilma lagunemiseta.

Meie kodumaa keemiliste kiudainete tootmise ajalugu on suhteliselt pikk. Mõtištši tehiskiudainete vabrik „Viskoosa" oli esimeseks tehiskiudainete tehaseks Venemaal ja üks esimesi selletaolisi käitisi maailmas. 1908. a. asutati Venemaal välismaa kapitaliga töötav aktsiaselts „Viskoosa", milline omandas patendi viskoostehissiidi tootmiseks ning ostis seadmed ja saatis väik-

sema rühma töölisi välismaale kogemuste omandamise eesmärgil. Välismaalt saadud seadmed monteeriti endistesse Mõištši vaguniehituse tehase hoonetesse. Vabrik lasti käiku 1909. a. kevadel. Vabriku võimsus polnud algul kuigi suur — ainult 140 tonni viskoossiidi aastas. Vabriku sisseseaded olid paigutatud kitsastesse ruumidesse, mille tõttu tööliste töötingimused olid seal äärmiselt rasked ning pealegi puudus korralik ventilatsioon. Viskoossiidi tootmine osutus aktsiaseltsile küllaltki tulutoovaks ettevõtteks, kuna aktsiaseltsi juhatus otsustas ehitada senisest palju suurema tehase Hiiumaale. Vabriku käikulaskmist takistas alanud Esimene maailmasõda.

1918. a. Mõištši vabrik natsionaliseeriti ja anti Moskva Rahvamajanduse Nõukogule. Peale mõningat reorganiseerimise ja taastamisperioodi alustas vabrik uuesti tegevust 1924. aastal. Sellest ajast kuni käesoleva ajani on vabrik ja 1931. a. samas asutatud üleliiduline tehiskiudainete teadusliku uurimise instituut kujunenud Nõukogude Liidu keemiliste kiudainete tugevaks teaduslik-tehnilise uurimistöö baasiks ja ühtlasi ka teaduslik-tehniliste kaadrite kasvatamise taimelavaks.

Sünteetiliste kiudainete saamise alaste uurimistöödega alustas akadeemik P. Šorõgin NSV Liidu Teaduste Akadeemia Orgaanilise Keemia Instituudis, milliseid töid jätkasid hiljem V. Koršak, S. Rafikov, akadeemik A. Nesmejanov ja terve rida teisi uurijaid. Peale selle alustati uurimistöödega ka Moskva D. I. Mendelejevi nimelise keemilise tehnoloogia instituudi tehiskiudainete kateedris Z. Rogovini jt. poolt ning üleliidulises tehiskiudainete teadusliku uurimise instituudis.

Eesti NSV-s alustas 1959. a. veebruaris tööd esimene kapronjõhvi katsetsehh, milline kuulub Tallinna Õppe- ja Tootmiskombinaadile.

2. KIUDAINETE ÜLDISI OMADUSI

Kiu pikkus. Kiudaine pikkus, mida sagedasti ka staapliks nimetatakse, omab suure tähtsuse kiust lõnga ketramisel. Kiulise materjali iseloomustamiseks ei piisa kaugeltki, kui antakse kõige pikemate kiudude pikkusi, millede hulk kogu kiudude massist moodustab väikese osa. On vaja teada kiudaines leiduvate kõikide kiudude keskmist pikkust ehk nõndanimetatud keskmist staapli pikkust, sest sellest oleneb tunduvalt kiudaine kedratavus ja saadava lõnga tugevus. Liiga lühikeste kiudude tunduva hulga korral halveneb oluliselt lõnga kvaliteet ja suureneb jäätmete hulk ketramisel.

Pikkuse järgi liigitatakse kiudaineid järgmiselt:

1) pikakiulised, näiteks looduslik siid, tehissiid (kunstsiid), sünteetiline siid, millede kiud on mitmesaja meetri pikkused;

2) lühikiulised — vill, puuvill, tsellvill, sünteetilised staapelkiud.

Olenevalt kiu pikkusest kasutatakse nende töötlemisel erineva konstruktsiooniga masinaid. Keemiliste kiudainete juures lõigatakse kiud olenevalt kasutusotstarvetest soovitavatele pikkustele, seetõttu on kiupikkused enam-vähem ühtlased, ning väikeste kõrvalekaldumistega keskmistest kiu pikkustest. Looduslike kiudude, näiteks villa ja puuvilla puhul võib kiu pikkuste ebaühtlus olla suur. Ühtlase pikkusega kiudainest saab parema kvaliteediga lõnga.

Staapli ligikaudset määramist võib vilunud puuvilla- ja villasorteerija käsitsi teostada. Kiupikkuste täpseid määramisi teostatakse vastavate mõõtmismenetluste abil käsitsi või staapli sorteerimisaparaatide abil.

Kiu peenus. Kiudainete üheks tähtsamaks omaduseks on kiu jämedus või selle vastandmõiste kiu peenus. Kiu jämedust mõõdetakse erilise mikromeetriga varustatud mikroskoobiga, kusjuures väljendatakse seda kiu diameetri kaudu mikronites ($1\mu = {}^{1}/_{1000}$ mm). Lambavill, mõned tsellvillad ja klaaskiud on peaaegu ringitaolise ristlõike kujuga, rõhuv enamus kiudaineid on aga ebakorrapärase ristlõike pinnaga. Selletõttu ei ole kiduaine peenuste määramisel kiudude läbimõõdu väärtused piisavateks suurusteks.

Mõõtetehnika seisukohalt on täpselt määratavad kiu pikkus ja raskus. Nende kahe suuruse suhe on valitudki peenuse määramisel aluseks. Kiu peenuse väljendamiseks on kaks võimalust: 1) kiu pikkus teatud kiuraskuse (= pikkusnumereerimine) ja 2) kiu raskus teatud kiu pikkuse (= raskusnumereerimine) kohta. Pikkusnumber väljendab pikkusühikute arvu L, mis tuleb ühe raskusühiku G kohta. Järelikult kui pikkused suurenevad ja kiu raskus jääb endiseks, siis on tegemist suurema peenusega — vastavalt suurem arvuline väärtus ehk suurem (kõrgem) number.

Meetriline number Nm väljendab kiudude üldpikkust meetrites, mille raskus on üks gramm.

Meetriline number on väljendatav avaldisega

$$Nm = \frac{L}{G} \text{ (m/g ehk km/kg või mm/mg)}$$

L — üksikute kiudude kogupikkus meetrites (või kilomeetrites või millimeetrites), G — kiudude üldkaal grammides (kilogrammides või milligrammides).

Meetrilise numbri kõrval (kehtiv ka Nõukogude Liidus) kasutatakse veel inglise numereerimis-süsteemi (kus aluseks on võetud jard ja nael). Inglise süsteemi numbrid on erinevad, olenevalt kiudaine liigist (puuvilla, lina ja villa numbrid on erinevad).

Kiu peenuse arvuliseks iseloomustamiseks on veel teine võimalus — nn. raskusnumereerimine.

Raskusnumber või tiiter väljendab kaaluühikute G/arvu, mis teatud pikkusühik L kiudusid kaalub. Järelikult väiksema raskuse ja samasuguste kiu pikkuste puhul — s. t. suurema peenuse puhul arvuline väärtus on väiksem, number on väiksem (madalam). Raskusnumereerimissüsteemi puhul on number või tiiter väljendatav järgmise avaldise kaudu:

$$T = 9000 \frac{G}{L}$$

G — kiu kaal grammides ja L — kiu üldpikkus meetrites. Tiiter väljendab kiu raskust grammides, arvestatud 9000 meetrilisele kiu pikkusele. Kui asetada tiitri avaldisse suhte G asemele vastav suhe meetrilise numbri avaldisest, siis saadakse meetrilise numbri ja tiitri vaheline seos:

$$Nm = \frac{9000}{T} \qquad T = \frac{9000}{Nm}$$

Haspeldatud looduslikku siidi ja keemilisi (nii tehis- kui ka sünteetilised) siide iseloomustatakse legaalse tiitriga Td. Legaalne tiiter Td väljendab 450 m kiuvihi (või niidi) kaalu denier'des, ehk see on sama, mis 900 m kiuvihi kaal grammides ($900 = 20 \times 450$) (1 g = 20 denier'd).

Denier on itaalia kaaluühik — 1 denier = 0,05 g. Legaalse tiitri arvuline väärtus näitab, mitu grammi kaalub 9000 meetri pikkune kiud.

Vastavalt sellele

$$Nm = \frac{9000}{Td} \qquad \text{ja} \qquad Td = \frac{9000}{Nm}$$

Td — legaalne tiiter. Nende avaldiste abil on väga lihtne teostada ümberarvutusi meetriliselt numbrilt legaalsele tiitrile ja vastupidi. Näited:

kuid $Td = 1{,}5$, siis $Nm = \frac{9000}{1{,}5} = 6000$

või kui $Nm = 3000$, siis $Td = \frac{9000}{3000} = 3$.

Viimasel ajal rakendatakse välismaal rahvusvahelist normeerimist kõikide kiudude ja lõngade jaoks, mis põhineb ISO-komitee (rahvusvaheline standardiseerimise organisatsioon) ettepanekule 9. VI 1951. a. (aluseks on meetrilised mõõtühikud):

$\frac{g}{km}$ = tex (lühidalt: tx)

$\frac{mg}{km}$ = millitex (kiudude jaoks)

$\frac{kg}{km}$ = kilotex (jämedate lõngade jaoks)

Tex-süsteem (raskusnumereerimissüsteem) võeti vastu ISO-komitee istungil Southportis 10.—18. V 1956. a. Tex väljendab 1000 m pikkuse lõnga (niidi) kaalu grammides.

Kiudainete tugevus ja venivus. Tekstiilkiudainete mehaaniliste omaduste iseloomustamiseks antakse andmeid peamiselt tõmbetugevusega venitatavuse (pikenemine katkemismomendini) kohta. Tõmbetugevuse all mõistetakse vastupanu, mida katsekeha näitab (kiud, lõng, korrutatud lõng või riideproov) katkivenitamisel tõmbe suunas. Tõmbetugevuse määramisel mõõdetavaks suuruseks on katkemiskoormus, s. o. jõud, mida on vaja rakendada proovikeha katkirebimiseks (katkemiskoormust mõõdetakse milligrammides, grammides ja kilogrammides). Tõmbe rakendamisel toimub samaaegselt proovikeha pikkuse muutus ehk venitus. Kogu proovikeha pikenemist kuni katkemise momendini nimetatakse venitatavuseks, seda väljendatakse %-des proovitava eseme (kiu) esialgse pikkuse kohta.

Kuna absoluutne tugevus oleneb proovikehade ristlõike suurusest, mille määramine praktiliselt pole läbiviidav, kasutatakse tekstiilmaterjalide tugevusomaduste võrdlevaiks ühikuiks katkemispikkusi. Katkemispikkus (väljendatakse katkemiskilomeetrites) on selline proovikeha (kiu-) pikkus, mille enda raskus on võrdne katkemiskoormusele — see tähendab, et ühest otsast kinnitatud kiud katkeb teatud pikkuse juures enda raskuse mõjul.

Katkemispikkus R on arvutatav järgmisest avaldisest:

$$R = \frac{P \cdot Nm}{1000} \text{ (km)}$$

P — keskmine katkemiskoormus grammides,
Nm — kiu, lõnga ehk korrutatud lõnga meetriline number.

Tähtsamate kiudainete tugevus- ja venivusomadused on toodud tabelites 19, 20 ja 21.

Kiudude tõmbetugevusi väljendatakse alljärgnevalt:

1) katkemispikkus R on kiu pikkus kilomeetrites, mille juures kiud enese raskuse mõjul katkeks, kui kiud oleks ühest otsast kinnitatud;

2) kvaliteediarv Q on teatava kiudaine tõmbetugevus grammides kiu kohta, mille peenus on üks denier. Loodusliku siidi, tehissiidi lõnga ja tsellvilla kiudude juures väljendatakse sagedasti tugevust tiitri ühiku 1 denier või 100 denier'd kohta ja nõndanimetatud kvaliteediarv $Q = P(g) : Td$, mida väljendatakse g/den;

3) eritugevust p väljendatakse kilogrammides kiu ristlõike ühe mm^2 kohta (kg/mm^2).

Siinkohal esitatud üksikud tõmbetugevuse avaldised on omavahel kergesti seostatavad, mille tõttu võib neid kergesti teiste väärtuste kaudu arvutada:

eritugevust p (kg/mm²) saab arvutada, kui on määratud katkemispikkus R ja on teada kiudaine erikaal S (g/cm³) järgmise valemi abil:

$$p = \frac{P \cdot Nm \cdot S}{1000} = R \cdot S = 9 \cdot Q \cdot S \text{ (kg/mm}^2\text{)}$$

p — eritugevus kg/mm²
P — keskmine katkemiskoormus
S — kiudaine erikaal g/cm³
Nm — kiu või lõnga meetriline number
R — katkemispikkus kilomeetrites
Q — kvaliteediarv

Näide: viskoostsellvillakiu katkemispikkus R = 18,9 km ja S = 1,52 g/cm³, siis eritugevus p = 18,9 · 1,52 = 28,7 kg/mm².

Kui kvaliteediarv Q = 2,1 g/den, siis R = Q · 9 = 2,1 · 9 = = 18,9 km.

Kiudude märgtugevus. Õhukuivas olekus määratava kiudude tõmbetugevuse kõrval pakuvad suurt praktilist huvi, eriti viskoosi jt. tehiskiudude tõmbetugevuse väärtused märjas olekus või nagu räägitakse, kiudude märgtugevused. Tavaliselt väljendatakse märgtugevust %-des kiu kuivtugevusest ehk väljendatakse märgtugevuse kadusid %-des.

$$\text{Märgtugevus} = \frac{Pm}{P_k} \cdot 100 \text{ ehk } \frac{Rm}{R_t} \cdot 100\%$$

Pm — raskus, mille juures kiud katkeb märjas olekus
Pk — " " " " " kuivas "
Rm — katkemispikkus km-tes märjas olekus
Rk — " " " kuivas "

$$\text{Märgtugevuse kadu } \frac{Pk - Pm}{Pk} \cdot 100 \text{ ehk } \frac{Rk - Rm}{Rk} \cdot 100\%$$

I. TSELLULOOSIKIUD

1. TSELLULOOSI KEEMIAST

Tselluloosi kiudude hulka kuuluvad sellised kiud, mis peaaegu täiesti või suuremas osas koosnevad tselluloosist. Neid tselluloosikiude vastavalt nende päritolule liigitatakse: 1) looduslikeks ja 2) tehislikeks (ka kunstlikeks). Looduslikud tselluloosikiud on puuvill, lina, kanep, džuut jt.

Tehislikud tselluloosikiud on viskoos-tehissiid, vasksiid ja atsetaat-tehissiid ning vastavad staapelkiudained. Kui viskoostehiskiud ja vaskoksüüdammoniaakkiud koosnevad ainult tselluloosist, siis atsetaat-tehiskiud sisaldab ka tselluloosiga keemiliselt seotud äädikhapet.

Looduslikest tselluloosikiududest suurima tselluloosisisaldusega on puuvillakiud, kuna varskiud (lina, kanep) sisaldavad tselluloosi kõrval veel mitmesuguseid teisi aineid, nagu ligniini, pektiini, hemitselluloosi jne. Kuna tselluloosikiudude keemilised ja füüsikalised omadused on mitmeski suhtes väga sarnased, siis on ka kiudude viimistlusel rakendatavad protsessid sarnased. Teatud erandi moodustavad atsetaatkiud, sest siin on praktiliselt tegemist tselluloosi äädikhappe estriga, kusjuures nende kiudude viimistlusprotsessid on mitmeti erinevad tselluloosikiudude viimistlemisel kasutatavatest viimistlusprotsessidest.

Ülevaate saamiseks tselluloosikiudude valmistamisest ja viimistlemisest on vajalik tunda tselluloosi keemilisi ja füüsikalisi omadusi. Enne kui asuda vaatlema tselluloosikiudude käsitsust ja viimistlemist, tuleb lähemalt tutvuda tselluloosi keemiliste ja füüsikaliste omadustega. Sellega seoses tuleb vaadelda ka loodusliku tselluloosiga koos esinevaid kõrvalprodukte, mis suuremal või vähemal määral, olenevalt nende sisalduse hulgast, mõjustavad kiudude omadusi.

Teatavasti koosnevad kõik elusorganismid, nii loomsed kui ka taimsed, väga väikestest ühikutest — rakkudest. Rakkude peakoostisosaks on protoplasma. Protoplasma on kogu elu kandjaks ning kujutab endast viskoosset massi, mis peamiselt koosneb val-

kudest ja rasvataolistest ainetest. Mainitud massis leidub veel tugevama ehitusega rakutuum. Rakku ümbritseb tahke rakusein — kest. Rakusein koosneb peamiselt tselluloosist. Seoses taimsete rakkude vananemisega tekivad veel ligniinid jt. ained, mille tõttu rakuseinad puituvad.

Praegu oleks väga raske kujutada ette elu ilma tööstuslikult toodetava tselluloosita. Tselluloos on kujunenud väga tähtsaks tooraineks rahvamajandusele. Tselluloosi kasutatakse väga laialdaselt paberi tootmiseks (mis omakorda võimaldab raamatuid ja ajalehti trükkida). Peale selle on tselluloos väga tähtsaks lähtetooraineks keemiliste tehiskiudude tootmisel. Kiudainete tootmiseks kasutatakse okaspuidust (peamiselt kuusest) ja lehtpuidust valmistatud tselluloosi. Puidus on umbes 50% tselluloosi. Puidus on tselluloosikiud seotud nende vahel oleva ligniiniga, mida on umbes 30%, ülejäänud osa moodustavad hemitselluloos (*hemi* kreeka k. tähendab pool). Keemilise tehiskiu tootmise seisukohalt pole ligniinil ega hemitselluloosil mingit tähtsust, küll aga tuleb tselluloosi tööstuslikul menetlusel hoolitseda selle eest, et neid täielikult ja majanduslikus mõttes soodsalt saaks tselluloosist eraldada. Keemilise tehiskiu seisukohalt on vajalik, et tselluloosikiud oleksid võimalikult pikakiulised, kusjuures nn, alfatselluloosi sisaldus oleks võimalikult üle 90%. Puidu keemilisel töötlemisel saadakse kõigepealt tehniline tselluloos, mis sisaldab umbes 89% alfatselluloosi, 5% beetatselluloosi ja 6% gammatselluloosi. Nii saadud tselluloosi täiendaval keemilisel käsitlusel (naatriumhüdroksüüdi lahusega käsitlemine sulfitmenetlusel) saadakse tselluloos, milles alfatselluloosi sisaldus on tõusnud 94—96%.

Tselluloos kuulub keemiliselt süsivesikute rühma. Süsivesikud on keemilised ühendid, mis koosnevad sellistest elementidest, nagu süsinik, vesinik ja hapnik, kusjuures kaks viimast elementi on üksteisega samades vahekordades seotud kui vees. Süsivesikute üldvalemit võib siis järgnevalt kujutada: $C_n(H_2O)_m$. Siinkohal tuleb märkida, et viimasel ajal teostatud uurimuste tulemusel on avastatud palju uusi aineid, mis oma keemilise loomuse poolest lähenevad süsivesikutele, kuid oma keemilise koostise poolest eelmainitud üldtüübist erinevad. Tänapäeva uurimuste seisukohalt kuuluvad süsivesikute rühma kõik need ühendid, mis omavad suhkrute või sahhariidide (ladina keeles *sacharum* — suhkur) iseloomu.

Paljud süsivesikud oma väliste omaduste poolest erinevad väga suurel määral üksteisest, mis selgub järgnevast süsivesikute omaduste kõrvutamisest. Vees hästi lahustuv, magusa maitsega viinamarjasuhkur (glükoos), kolloidaalselt lahustuv, kliistrit moodustav tärklis ja vees lahustumatu tselluloos erinevad üksteisest väga suurel määral. Kui aga tselluloosi või tärklist näiteks hapete toimel ettevaatlikult lagundada, siis üheks lagundamise saadu-

seks on viinamarjasuhkur. See asjaolu viitab mainitud ainete keemilise koostise suurele sarnasusele.

Otstarbekaks on osutunud süsivesikuid järgmisel viisil liigitada (P. Karrer).

1) Monosahhariidid ehk lihtsuhkrud (näiteks viinamarjasuhkur ehk glükoos, puuviljasuhkur ehk fruktoos) $C_6H_{12}O_6$;

2) Suhkrulaadsed polüsahhariidid. Nad on ehitatud monosahhariididest ja on viimastele lahustuvuse, maitse ja keemiliste omaduste poolest veel väga lähedased. Siia kuuluvad nn. disahhariidid ehk kaksiksuhkrud, näiteks pilliroo- ja peedisuhkur, piimasuhkur, linnasesuhkur jt.

3) Mittesuhkrulaadsed polüsahhariidid. Ka need on lihtsate suhkrute keemilise liitumise saadused, vees nad ei lahustu, mõnel juhul lahustuvad kolloidaalselt. Teiste omaduste poolest erinevad nad väga suurel määral lihtsuhkrutest. Siia kuuluvad tärklis, glükogeen, tselluloos.

M o n o s a h h a r i i d i d. Puuviljasuhkrut ja viinamarjasuhkrut esineb looduses võrdlemisi laialdaselt, eriti rikkalikult leidub neid magusates puuviljades ja marjades (viinamari jt.). Monosahhariidid omavad suurt tähtsust selle poolest, et nad võtavad osa polüsahhariidide moodustamisest; neist koosnevad näiteks pilliroosuhkur, piimasuhkur, tsellobioos, tärklis ja tselluloos.

Peale selle moodustavad monosahhariidid glükosiide, ühendeid, mis on tekkinud suhkrute reageerimisel alkoholidega või fenoolidega. Glükosiidid on taimeriigis väga laialdaselt levinud, nad on paljude taimeõite ja marjade värvained jt.

Mõningad monosahhariidide derivaadid moodustavad tanniinide klassi kuuluvaid looduslikke parkaineid.

Monosahhariidid on vees hästi, alkoholis raskesti lahustuvad (eetris mittelahustuvad) neutraalse reaktsiooniga ained. Paljud neist omavad magusa maitse, kusjuures magususe aste võib langeda koguni maitsetuseni ja mõned omavad isegi kibeda maitse. Kuumutamisel nad alguses pruunistuvad ja siis söestuvad.

Monosahhariididest omab teatavat tähtsust glükoos ehk viinamarjasuhkur, mida leidub taimedes pilliroosuhkru kõrval ka magusates puuviljades ja marjades, vähesel määral inim- ja loomorganismide kehas.

Disahhariididest võib märkida pilliroosuhkrut. See suhkur omab magusa toiduainena rahvamajanduses erakordselt suurt tähtsust. Ta on taimeriigis väga laialdaselt levinud, teda esineb väikestes hulkades peaaegu igas taimes, rääkimata tema rikkalikust esinemisest suhkrupilliroo vartes ja suhkrupeetides, millistest teda ka tööstuslikus ulatuses saadakse.

Pilliroosuhkur või keemiliselt disahhariid koosneb kahest monosahhariidist — glükoosist ja fruktoosist, milleks ta laguneb hapete või ensüümide toimel. Teistest disahhariididest võiks veel mainida tsellobioosi, mida saadakse tselluloosi hüdrolüüsil äädik-

happeanhüdriidi ja kontsentreeritud väävelhappe toimel okta-atsetaadi kujul. Puhas tsellobioos on hästi kristalliseeruv suhkur, mis on vees hästi lahustuv. Alkoholis lahustub ta aga vähesel määral.

Puidu suhkrustamise protsess on juba ammu tuntud. Mineraalhapete toimel puidu tselluloos hüdrolüüsub:

$$\underset{\text{tselluloos}}{(C_6H_{10}O_5)_x} + x(H_2O) = \underset{\text{glükoos}}{x(C_6H_{12}O_6)}$$

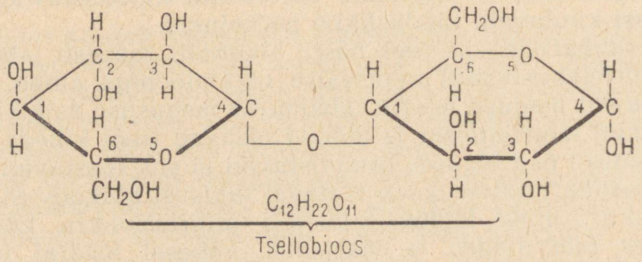
Nagu valemist nähtub, toimub hüdrolüüsi protsessil tselluloosi lõhustumine vee keemilise sidumise abil. Toimub kõrgmolekulaarse tselluloosi molekuli lagunemine lihtsaks suhkruks — glükoosiks.

Tselluloosi hüdrolüütiline lagunemine toimub rea vaheastmete kaudu glükoosiks. Niisiis glükoos ehk viinamarjasuhkur on tselluloosi molekuli ehituskiviks.

Mainitud tsellobioos kujutab endast kahe glükoosi molekuli ühendit, kusjuures on eraldunud üks molekul vett

$$\underset{\substack{\text{2 molekuli}\\\text{glükoosi}}}{2C_6H_{12}O_6} - H_2O = \underset{\substack{\text{1 molekul}\\\text{tsellobioosi}}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

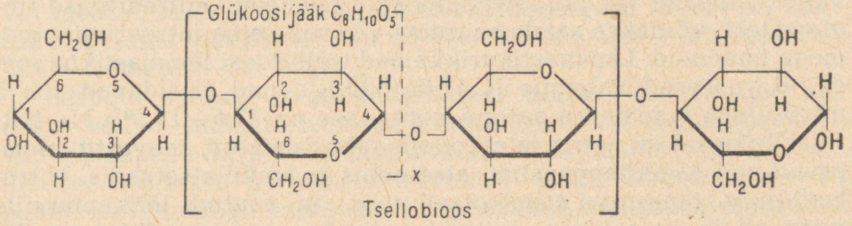
Tselluloosi põhiehituskivi kujutatakse püraani struktuuri järgi kuusringina, milles esineb viis süsiniku aatomit ja üks hapniku aatom. Kaks glükoosi jääki on biosiidse (tsellobioosist) 1,4 = sidemega üle hapniku silla üksteisega seotud:



Siin kujutatud ringid pole tasapinnalised, vaid neid tuleb ruumilistena vaadelda. Tugevamini esile tõstetud ringi osa on eespool, ringi teine osa on aga tagapool. Tugevad püstsidekriipsud (jooned) on ringi tasapinnast üleval-, teised allpool. Tänu vabale pööratavusele on iga teine glükoosi molekul oma naaberühiku suhtes pööratud.

W. N. Haworthi, K. Freudenbergi jt. tselluloosi struktuuri uurijate poolt kujutatakse tselluloosi molekuli kui pikendatud (venitatud) tsellobioosi molekuli, s. t. et polüsahhariidis (tselluloosis)

arvukas hulk glükoosi (viinamarjasuhkru) jääke on ühtlaselt glükosiidselt üksteisega seotud tsellobioosisideme alusel. Järelikult võib tselluloosi molekuli ehitust järgmisel viisil kujutada:



Kui kujutleda, et sellist liiki sidemete süsteeme on tuhat ja enam, siis saamegi loodusliku tselluloosi molekuli. Nagu toodud struktuurvalemist näha, esineb igas tselluloosi molekulis $(C_6H_{10}O_5)_x$ 6 süsiniku aatomi kohta 3 vaba hüdroksüülrühma, milliseid võib metüleerida ja esterdada.

Tselluloosi all tuleb keemilises mõttes mõista teatud kindlat taimedes toesainena esinevat erakordselt suure levikuga süsivesikut, mis, nagu eelpool nägime, täieliku hüdrolüüsi puhul laguneb glükoosiks. Looduse poolt loodud orgaaniliste ühendite seas on hulga poolest esikohal tselluloos. Huvitav on siinkohal märkida, et süsihappegaasi hulgad, mis taimedes tselluloosiks on muundunud, moodustavad umbes poole atmosfääris leiduvast süsihappegaasi hulgast (1100 biljonit kg). Siit selgub ka, kui tähtis on, et tselluloos looduslikul lagunemisel jällegi oma esialgseteks koostisosadeks — süsihappegaasiks ja veeks muunduks, selle tõttu ei toimu atmosfääri süsihappegaasi hulga vähenemist. Looduses lagundavad tselluloosi paljud mikroorganismid, bakterid ja seened. Looduses esineb tselluloos võrdlemisi puhtal kujul puuvillakiududes.

Tselluloosikiud omavad kimbulist (mitsellaarset) struktuuri, nagu see selgub tselluloosi röntgendiagrammidest. Mitsellid asuvad kius enam-vähem kiu pikisuunas.

Tselluloos on värvusetu, enamikes lahustites (lahustajates) lahustumatu aine, mis Fehlingi lahust* ainult väga vähesel määral redutseerib. Tsinkkloriidi ja joodi lahuse kaaliumjodiidis kokkusegamisel saadud lahuse poolt värvitakse tselluloos siniseks. Parimaks tselluloosi lahustajaks on vaskoksüüdammoniaagi (Schweitzeri reaktiiv) lahus, millest hapete toimel tselluloos välja sadestub. Veel lahustub teatud määral tselluloosi kaltsiumrodaniidi kontsentreeritud lahuses soojendamisel ja vähesel määral külmas naatriumhüdroksüüdi lahuses (—10° C juures).

* Fehlingi lahus on tuntud reaktiiv suhkrute tõestamiseks.

Mineraalhapetega lõhustub tselluloos keetmisel suhkruks, peamiselt glükoosiks.

Nitrotselluloosid (tselluloosi lämmastikhappeestrid) tekivad, kui toimida lämmastikhappe ja väävelhappe seguga puuvillavatile, linterile või puidutselluloosile. Olenevalt nitreerimise tingimustest, võidakse saada suurema või väiksema nitreerimise astmega ühendeid. Lämmastikurikkamad tselluloosi lämmastikhappeestrid vastavad valemile $[C_6H_7O_5(NO_2)_3]_x$, nad sisaldavad siis 3 nitrorühma 6 süsiniku aatomi kohta, see on 12,5—13,5% N_2. Nitrotselluloosid on eetris ja alkoholis lahustumatud, seevastu lahustuvad nad äädikhappeestris, atsetoonis ja amüülatsetaadis. Nitrotselluloos, täpsemini trinitrotselluloos on tuntud lõhkepuuvilla nime all ja on sellisena praktikas ka kasutusel. Lõhkepuuvilla atsetooniga želatineerimisel (tursutamisel) võidakse edasitöötlemisel saada suitsuta püssirohtu.

Keskmise lämmastiku sisaldusega (10,5—12,3% N_2) nitrotselluloosid, vastupidi kõrg- ja vähenitreeritud tselluloosidele, lahustuvad eetri ja alkoholi segudes, isegi etüülalkoholis. Selliseid lahuseid nimetatakse kolloodiumlahusteks ja neid kasutatakse tihendamiseks ja sidemete valmistamiseks piiratud hulgal. Oluliselt suurema tähtsusega on plastmass, mida saadakse nitrotselluloosist ja lisandeist, näiteks kamprist. Selliseid plastmasse nimetatakse tselluloididiks, milledest valmistatakse paljusid tarbeartikleid, nagu nööpe, kamme, harju, mänguasju, eriti aga filme. Laialdast kasutust on leidnud ka nitrotselluloolakk. Varem valmistati ka nitrotselluloosist kiudaineid, kuid selle erakordselt suure tuleohtlikkuse tõttu loobuti sellest peagi.

Tselluloosatsetaate saadakse äädikhappeanhüdriidi ja vähese väävelhappe segu toimel tselluloosile. Ka atsetüültselluloosid või tselluloosatsetaadid vastavalt tekketingimustele ja esterdusastmele omavad erinevaid lahustuvusi, kõrgema esterdusastmega triatsetaat $[C_6H_7O_5(COCH_3)_3]_x$ lahustub küll kloroformis, kuid atsetoonis ei lahustu. Vähema esterdusastmega või osaliselt lagundatud atsetaadid lahustuvad atsetoonis. Tänapäeval kasutatakse peamiselt atsetoonis lahustuvaid tselluloosatsetaate plastmasside ja tselluloiditaoliste masside (tselliit, tselloon jt.), atsetaatlakkide, filmide ja tehiskiudude (atsetaatsiid- ja tsellvill) valmistamiseks. Atsetüültselluloosid erinevad tselluloidist väiksema süttivuse poolest ja seetõttu atsetüültselluloidist valmistatavad filmid on raskesti süttivad ning peaaegu ohutud.

Kolmas tselluloosiester on laialdast kasutust leidnud ksantogenaadina, mis tekib väävelsüsiniku ja leelise toimel tselluloosile.

$$\underset{\text{tselluloos}}{(C_6H_{10}O_5)_x} + \underset{\substack{\text{väävel-}\\\text{süsinik}}}{xCS_2} + \underset{\substack{\text{naatrium-}\\\text{hüdroksüüd}}}{xNaOH} = (C_6H_9O_4 \cdot O \cdot CSSNa)_x + xH_2O$$

Värskelt valmistatud tselluloosi ksantogenaat on vees kolloidaalselt lahustuv, peagi eraldub sellisest lahusest tselluloosi ksantogenaadi osalisel lagunemisel tselluloos. Seismisel või niinimetatud valmimisprotsessil tõuseb vedeliku viskoossus tunduval määral, mille tõttu tselluloosi ksantogenaadi lahust on hakatud nimetama viskoosiks. Siit on pärit ka tehiskiu — viskoostehiskiu — nimetus.

Eespool selgus, et mineraalhapete toimel tselluloosile saadakse sellest suhkrut. Kui aga kontsentreeritud soolhappega või väävelhappega harilikul temperatuuril lühiajaliselt toimida tselluloosile, siis tekib pergamentiseerimise efekt. Puuvillariide või paberi pealispinnad tursuvad, tekib osaline tselluloosi hüdrolüüs ning selline pealmine kiht annab paberile ja puuvillariidele pärast kuivamist midagi apretuuritaolist ja tekkinud pealispind on palju tugevam.

Hapete toimel tekib osaliselt hüdrolüüsunud tselluloos, mida nimetatakse hüdrotselluloosiks. Oksüdeerijate toimel tselluloosile tekib oksütselluloos. Nii hüdro- kui ka oksütselluloos pole ühtlase ehitusega ained, vaid kujutavad endast pigemini lagunemata tselluloosi ja tema lagunemise saaduste segusid. Tekstiiltoodete vigastuste või kahjustuste puhul tuleb tegemist teha nii hüdro- kui ka oksütselluloosidega.

Tselluloosikiude mõjustavad ka külmad kontsentreeritud leelislahused. Tselluloosikiud, kokku puutudes leelislahustega, tõmbuvad tugevasti kokku, kui aga tselluloosikiude samal ajal tugevasti venitada, siis pärast kiudude pesemist leelisest saadakse hoopis uute omadustega tselluloosikiud. Kiududega on toimunud nn. mersseriseerimise protsess, mille avastajaks oli eelmise sajandi neljakümnendatel aastatel inglane John Mercer.

Mersseriseeritud kiud omavad läiget, kusjuures on tõusnud ka kiudude suurenenud värvainete vastuvõtt. Lähemal uurimisel selgub, et loodusliku puuvilla ja mersseriseeritud puuvilla kiudude füüsikalised omadused on mõnevõrra erinevad, mida tõendavad omalt poolt ka nende röntgendiagrammid.

Glükoosijääk, nagu eespool toodud, kujutab ringi, mille läbimõõt on 5 Å (ongströömi) ja paksus 1,5 Å (ongströömi) — 1 Å = 1 kümnemiljondik millimeetrit = 0,1 millimikronit = 10^{-7} mm. Tselluloosimolekuli pikkus on 0,6—1,3 mikronit ehk 0,0006—0,0013 millimeetrit. Molekulid oma suuruse järgult kuuluvad piirkonda üle 10^{-6} mm kuid allpool 10^{-4} mm. Sellisesse suuruse järku kuuluvad aine osakesed on kolloidid. Niisiis tuleb tselluloosi vaadelda kui kolloidi. Kolloidide lahused (ladina k. *colla* — liim) asuvad tõeliste lahuste, see on soolade ehk kristalloidide ja heljumite (suspensioonide) vahepeal. Sellise lahuste liigituse juures peetakse peamiselt silmas olukorda, kus aine osakesed on lahustunud ehk jaotunud vedelikes. Tõelise lahuse näitena võib märkida keedusoola (NaCl) lahustumist vees, tegemist on siin kõige-

pealt keedusoola molekulide lahustumisega, millele järgneb molekulide elektrolüütiline dissotsiatsioon, kusjuures lahuses on olemas naatriumi ja kloriidi ioonid. Tõelises lahuses olevad aine osakesed molekulid ja nende elektrolüütilisel lagunemisel tekkinud ioonid läbivad väga tihedaid filtreid, samuti ka mitmesuguseid loomseid ja taimseid membraane või kilesid (näit. põied, pergamiinpaber jne.). Kolloidosakesed, nagu liimi, tärklise jm. osakesed, läbivad küll harvemaid filtreid, kuid ei läbi eelmainitud loomseid ega taimseid kilesid.

Veel suuremad osakesed, nagu mitmesugused heljumid (lubjapiim, savi jt.), peetakse kinni filtrite poolt. Lahuses olevad kolloidosakesed ei ole lagunenud molekulideks ega ka ioonideks, vaid nad moodustavad erilisi molekulide kuhjatisi (kogumeid). Siia kuuluvad ka mitmesugused orgaanilised hiigelmolekulid, nagu tärklis, tselluloos ja paljud muud. Siit nähtub ka, et hiigelmolekulid või molekulide kuhjatised ei läbi poolläbilaskvaid kilesid. Võib märkida, et kolloidosakesed ei kristalliseeru oma lahuseist, vaid nad koaguleeruvad, moodustades sagedasti sültjaid sademeid ehk nn. geele. Kolloidide omaduseks on tursuda (punduda), omada suuri pindu ja adsorbeerida väiksemaid aine osakesi, näit. värvaineid jt. Sagedasti moodustavad nad ka viskoosseid lahuseid.

2. TSELLULOOSTEHISKIUD

a) Viskoostehissiidid ja viskoostsellvillad

Looduslike kiudainete kõrval on viimastel aastakümnetel, tänu keemiale ja tehnikale, õnnestunud luua terve rida kõrgeväärtuslikke tehiskiude (kunstkiude). Nagu teada, koosnevad looduslikud kiudained põhiliselt tselluloosist ja valkudest, mis on vastavalt taimse ja loomse päritoluga. Ka tehiskiudude põhilähteaineiks on tselluloos ja valgud.

Looduslike ja tehniliselt toodetud tsellulooskiudainete põhiline erinevus on järgmine: kui looduses esinevad taimkiud on enamikus lühikiulised, mida mehaanilisel ketrusmenetlusel võib üksteise külgepõimimisel muuta pikkadeks niitideks, võib tehistselluloosi kiude ükskõik millises soovitavas pikkuses toota ja niitideks ühendada. Selliseid tehislikke tselluloosi kiude, millede pikkused praktiliselt on piiramatud, see tähendab teisiti väljendatult lõputa pikkusega kiud, nimetatakse tehissiidideks (vananenud nimetus kunstsiid).

Umbes nelikümmend aastat tagasi hakati lõputa pikkusega tehissiide teatud pikkusega kiududeks lõikama selliselt, et nende pikkused vastaksid looduslike kiudude pikkustele. Sellise asjaolu tõttu osutus võimalikuks neid looduslike kiudainetega koos

töödelda. Lõputa pikkade tehissiidide lõikamisel teatud kindla pikkusega kiududeks saadi lühikesi kiude, milliseid nimetatakse staapelkiududeks. Kui staapelkiud oli saadud tselluloosist valmistatud tehissiidi lõikamisel, siis selliseid staapelkiude nimetatakse tsellvillaks. Sõna tsellvill on moodustatud kahest sõnast — tselluloos ja vill — ning viitab tselluloosi päritolule. Vastavalt kiudude pikkusele ja peenusele tuntakse puuvilla tüüpi — lühidalt „p"-tüüpi tsellvilla, villa tüüpi — „v"-tüüpi tsellvilla jne.

Tuleb kohe märkida, et tehissiidi ja tsellvilla tootmisprotsessid põhiliselt, välja arvatud mõni väike erinevus, on üksteisele väga sarnased. Järgnevalt vaatlemegi kõigepealt neid põhilisi protsesse, mis mitmesuguste tehissiidide tootmisel on kasutatavad, ja lõpuks neid protsesse, mis on kasutatavad tsellvilla tootmisel.

Kolmest tehiskiu tootmismenetlusest, mis on tööstusliku tähtsuse omandanud, on viskoosmenetlus enam levinenumaks kujunenud, kuna suurema osa kõikidest tehiskiududest moodustavad viskoostehissiid ja viskoostsellvill (viskoosstaapelkiud). Viskoostehiskiudude tootmiseks kasutatakse peamiselt puidust toodetud tselluloosi. Tselluloosi valmistamiseks kasutatakse põhiliselt kuusepuitu. Viimastel aastatel on kuusepuiduvaestes maades üle mindud pöökpuidust, kõrkjatest ja õlgedest tselluloosi tootmisele.

Tabel 5

Puidu, õlgede ja puuvilla keskmine protsentuaalne koostis

	Tselluloos	Hemitselluloos	Ligniin	Vaigud, rasvad, vahad	Tuhk
Kuusk . . .	42,6	26,0	27,6	3,0	0,8
Mänd	43,8	25,2	26,5	4,1	0,4
Pöök	42,5	31,6	22,5	2,2	1,2
Pappel . . .	46,4	30,9	18,2	3,5	1,0
Rukkiõlg . .	42,6	29,1	16,2	6,6	5,5
Puuvill . . .	83,7	—	—	0,61	1,65

Tänapäeva andmete kohaselt koosneb puit peamiselt kolmest põhikoostisosast: tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniinist. Mainitud kolme põhikoostisosa kõrval sisaldab puit veel vähesel määral vaike, rasva, vaha, parkaineid, värvaineid ja mineraalseid aineid. Mineraalseid aineid saame kindlaks teha puidu tuha analüüsil. Kuna tehiskiudude tootmiseks vajalik tselluloos peab olema väga puhas, see tähendab, ta ei tohi sisaldada kõrvalisi aineid, siis tulevad need keemilisel teel — lahustamisprotsessis kõrvaldada, kusjuures tselluloos jääb lahustumatuks. Paljude kemikaalide, näit. kaltsiumvesiniksulfiti $Ca(HSO_3)_2$, lämmastikhappe HNO_3 ja naatriumhüdroksüüdi NaOH ning naatriumsul-

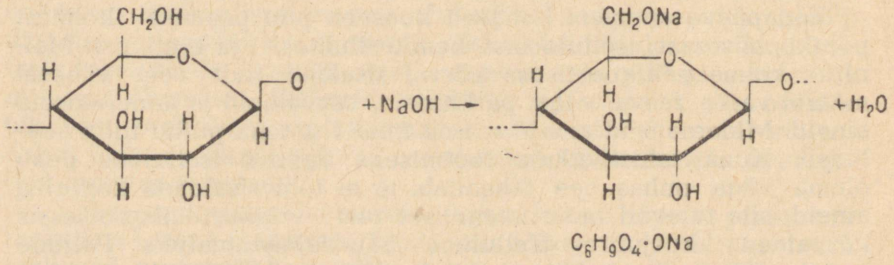
fiidi Na_2S segu toimel on võimalik saada tehnilist tselluloosi, mis vähestes hulkades sisaldab ligniini, hemitselluloosi, vaike, rasva ja mineraalseid aineid.

Lisanditest vabastatud puidutselluloos, lühidalt tselluloos peab vastama tehiskiudude tootmiseks vajalikele tingimustele, mis peavad tagama kõrgeväärtusliku tehiskiu valmistamist. Tähtsamaks tingimuseks on eriti kõrge α-tselluloosi (loe alfatselluloosi) sisaldus. Alfatselluloosi all mõistetakse 18% naatriumhüdroksüüdi lahuses lahustumatut tselluloosi, millise protsent kõrgeväärtuslike tehiskiudude valmistamiseks kasutatava tselluloosi puhul peab olema vähemalt 94—95%.

Tselluloosi tootmiseks on rakendatavad mitu menetlust olenevalt üksikutest puiduliikidest ja kasutusele võetavatest kemikaalidest. Nii tuntakse happelist ja leeliselist lahustamise (loistamise) menetlust, mis omakorda jagunevad sulfit ja lämmastikhappe ning naatron ja sulfaatlahustamiseks (loistamiseks). Kuusepuidust tselluloosi valmistamisel tulevad kõigepealt kuusepropsid mehaaniliselt koorida ja järgnevalt peenestada (hakkida). Peenestatud puit suunatakse erilistesse tselluloosikeedukateldesse, kuhu juhitakse veel keedulahust, mis sisaldab kaltsiumvesiniksulfitit $Ca(HSO_3)_2$ ja vaba väävlishapet H_2SO_3. Tselluloosi keetmine toimub vastavalt menetlusele 8—18 tunnini, kusjuures rõhk tõuseb kateldes 4—6 atü 135—150° C. Saadud tselluloosikiudude mass vabastatakse filtreerimise teel kõigepealt keedulahusest, siis pestakse, vabastatakse veest ning pleegitatakse. Lõpuks valmistatakse valtsimisel tselluloosiplaadid. Selliselt saadud puidu tselluloos on lähtematerjaliks järgnevale tehiskiudude tootmisele. Tehiskiudude tootmiseks on vajalik saadud tselluloos võimalikult kahjustamatult (mõeldud on siin keemilises mõttes) üle viia lahustuvasse ühendisse.

Viskoosmenetlusel tuleb valmistada ketruslahus sel teel, et tselluloosi käsitletakse sukelduspressides 20° C juures 18-protsendilise naatriumhüdroksüüdi lahusega, kusjuures tselluloos viiakse üle nn. leelis-tselluloosiks.

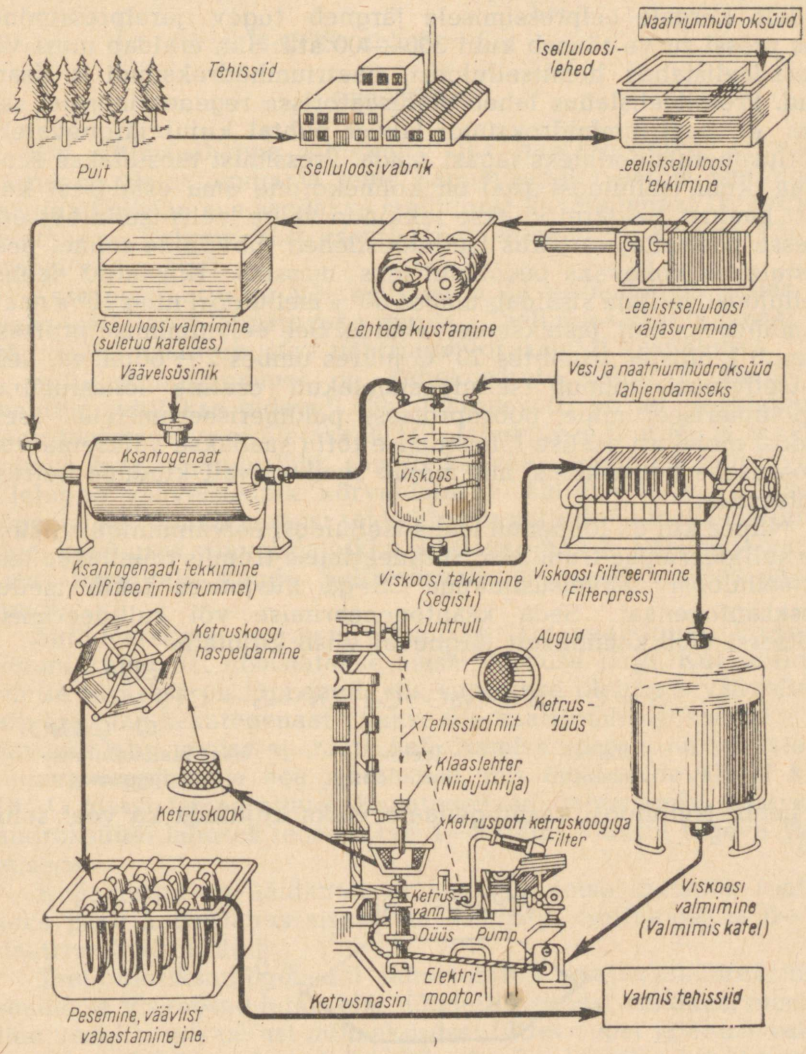
Leelis-tselluloosiks üleviimist võib kujutada järgmiselt:



tselluloos — naatrium-hüdroksüüd — leelis-tselluloos $C_6H_9O_4 \cdot ONa$

Nii saadud leelis-tselluloos vabastatakse pressimisel üleliigsest naatriumhüdroksüüdist.

Selleks asetatakse tselluloosiplaadid erilistesse sukeldusvannidesse, mis on ühelt poolt ühenduses press-survekolbidega. See press-survekolb võib vannis edasi-tagasi liikuda. Piki vanni teatud kaugustel on aukudega vaheplekid, mida vastavate juhtliistude ja liigesühendite abil saab voldiliselt kokku suruda ja lahti tõmmata. Tselluloosilehed asetatakse teatud portsjonite kaupa

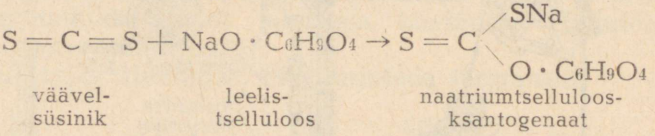


Joon. 1. Viskoostehissiidi tootmise skeem.

vaheplekkide vahele. Seejärel juhitakse naatriumhüdroksüüdi lahus aeglaselt vanni, millega tagatakse tselluloosilehtede aeglane märgumine ja läbiimbumine naatriumhüdroksüüdi lahusega ning õhu väljatõrjumine tselluloosilehtedest.

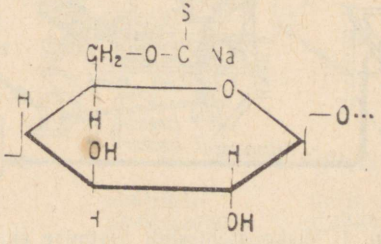
Sukeldusaja vältel, mis tavaliselt kestab 1 tund, hoitakse vannis leelislahus juurdevoolava värske leelislahuse toimel liikuvas olekus. Sukeldusaja lõpul surub presskolb kergelt tselluloosi. Seejuures voolab kollane või jääkleelislahus ära, viimast saab muidugi uuesti kasutada pärast värske leelislahuse lisandamist. Sellele kergele eelpressimisele järgneb tugev järelpressimine, kus pressi surve tõuseb kuni 300—400 atü. Siin eraldab must või pressileelislahus hemitselluloosi, naatriumhüdroksüüdi jt. lisandeid. Pressileelislahus läheb dialüsaatorisse regeneerimisele, selleks et naatriumhüdroksüüdi lahust puhtal kujul järgnevateks töötlusoperatsioonideks tagasi saada. Pressimist teostatakse senikaua, kuni tselluloosi kaal on kolmekordne oma esialgsest kuivast kaalust. Seejärel viiakse tekkinud valge leelis-tselluloos erilisesse peenestajasse, kus tselluloosilehed tiibvõllide toimel peenestatakse kohevaks peenekiuliseks massiks. Kiustatud leelis-tselluloosi, milline sisaldab umbes 30% tselluloosi ning 16% naatriumhüdroksüüdi, lastakse eelvalmida. See eelvalmimise protsess toimub kinnistes trumlites 20° C juures umbes $2^1/_2$ ööpäeva. Leelis-tselluloosis toimub tselluloosimolekuli osaline lõhestumine, depolümeriseerumine, pöördprotsess polümeriseerumisele. Tselluloosi molekuli osalise lõhestumise tõttu saadakse väiksema viskoossusega ketruslahus, mis mõjub soodustavalt kiudude ketrusprotsessile.

Niipea kui on lõppenud leelis-tselluloosi eelvalmimine, viiakse see sulfideerimise-trumlisse. Sulfideerimise-trumlis toimitakse leelis-tselluloosi väävelsüsinikuga CS_2-ga, kusjuures tekib tselluloosksantogenaat. Seda ksantogeneerimise või sulfideerimise protsessi võib keemiliselt järgneval viisil kujutada:



väävel-süsinik | leelis-tselluloos | naatriumtselluloos-ksantogenaat

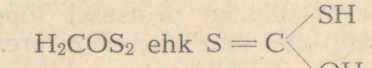
Leelis-tselluloosi ksantogenaate võiks kujutada ka veel selliselt:



Ksantogeneerimiseks või sulfideerimiseks kasutatav väävelsüsinik on tugev närvimürk, kergesti süttiv ja plahvatuv. Ohtlikud on väävelsüsiniku aurud. Väävelsüsinik on kergesti lenduv aine, keemistäpp 46° C.

Tselluloosiksantogenaat on oranžkollane, teraline aine.

Ksantogenaatide ehk ksantaatide all mõistetakse ditiosüsihappe sooli, s. t. süsihapet H_2CO_3, mille molekulis 2 hapniku aatomit on asendatud 2 väävli aatomiga.



ditiosüsihape

Kui ditiosüsihappe molekulis üks happevesiniku aatom H asendada Na-aatomiga ja teine happevesiniku aatom tselluloosi jäägiga $C_6H_9O_4$, siis saadakse tselluloosi ksantogenaat (kreeka k. *xanthos* — kollane, sest ksantogenaatühendid on kollase või ka oranži värvusega).

Ksantogeneerimise või sulfideerimise eesmärk on selles, et leelis-tselluloosi lahustuvaks muuta. Tselluloosiksantogenaat on võrdlemisi hästi lahustuv naatriumhüdroksüüdi vesilahuses.

Sulfideerimistrummel on kahekordsete seintega, kusjuures mantlist juhitakse pidevalt läbi jahutusvett, nii et reaktsioonisegu temperatuur ei ületaks 30° C. Jahutusvee juurde- ja äravool toimub laagritappide läbi, samuti ka väävelsüsiniku juurdevool. Üleliigne väävelsüsinik kõrvaldatakse sulfideerimise protsessi lõppemisel. Trumli mahust täidetakse tavaliselt $^3/_4$ leelis-tselluloosiga, kusjuures väävelsüsinikku juhitakse juurde aukudega varustatud trumlitelje kaudu. Sulfideerimise protsessi kestvus on $2^1/_2$ tundi.

Sulfideerimise protsessi jälgitakse läbi vaateluugi. Protsessi lõpuni kulgemist otsustatakse massi värvuse järgi. Kui sulfideerimise protsess on lõppenud, siis surutakse üleliigne väävelsüsinik ära ning ksantogenaat viiakse üle naatriumhüdroksüüdi sisaldavasse lahustamise aparaati. Lahustamise aparaat on varustatud tugeva segajaga ja hea jahutusega, mis tagab pidevalt 17 kuni 18 ° C massi temperatuuri. Ksantogenaadi lahustamist naatriumhüdroksüüdi lahuses teostatakse 4—5 tunni jooksul tugeva segamisega.

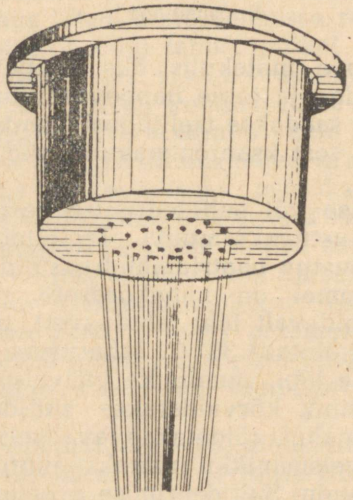
Kogemused on näidanud, et heakvaliteetse kiudaine tootmiseks peab ketruslahus sisaldama 7—8,5% tselluloosi ja 6—7% naatriumhüdroksüüdi.

Tselluloosiksantogenaadi lahustumisel naatriumhüdroksüüdis saadakse viskoosne lahus ehk lühidalt viskoos, kollakas, meetaoline vedelik, mis pärast mitmekordset filtreerimist ja õhust vabastamist kujutab endast ketruslahust. Kvaliteetse kiu tootmise

seisukohalt tuleb viskoosi järelvalmimisele suurt tähelepanu osutada. Järelvalmimise protsessil saadakse kindla viskoossusega veniv vedelik, millest võib niite tõmmata. Olgu märgitud, et kasutatava viskooskiu ketruslahuse viskoossus on vee viskoossusest 40 korda suurem.

Viimasel ajal osutatakse uurimistöödes suurt tähelepanu viskoosi tootmise protsessi pidevaks muutmisele, mis võimaldaks viskoosiprotsessil kiudusid veelgi odavamalt, väiksema aja ning tööjõu kuluga toota.

Peale viskoosi valmistamise protsessi lõppemist juhitakse viskoos suruõhu (5 atü) abil läbi ketrusfilterpresside ketrusmasi-



Joon. 2. Ketrusdüüs.

naisse, milles toimub viskoosilahuse muundumine viskoostehisniidiks. Iga ketrusmasin omab kuni 100 ketruskohta, mis on ühtlaselt mõlemale poole jaotatud. Vastavalt sellele, kuidas koaguleeritud viskoosniiti kogutakse, kas poolidele või kedratakse teda tsentrifuugides, tehakse vahet kahe ketrusmenetluse vahel — üks on poolide-, teine on tsentrifuugketruse menetlus.

Ketruslahus juhitakse hammasrataspumba abil nn. filterküünlasse. Filterküünal on valmistatud kõvast kummist, mille sisemusesse on paigutatud õõneskeha, mille seintesse on augud pressitud, välispind on tal kaetud puuvillavatiga või puuvillase riidega. Ketruslahus tungib seestpoolt väljaspoole, läbides puuvilla või puuvillase riide kihi. Sellega teostatakse veel lõplikku ketruslahuse filtreerimist. Filterküünla läbinud lahus satub klaasist ketruspiipu, sealt läbi ketrusdüüsi sadestusvanni.

Ketrusdüüse valmistatakse väärismetallidest või nende sulamitest, näiteks sulamist, milles on 90% kulda ja 10% plaatinat või plaatinast ja tantaalist.

Düüsi avade läbimõõt on tavaliselt 0,05—0,1 mm. Ketrusdüüsi avade arv valitakse vastavalt valmistatava kiu tiitrile.

Ketrusvanni või sadestusvanni juhitakse kolloidaalne viskoosmass, kus ta hapete ja soolade toimel laguneb taas tselluloosiks, ehk täpsemini väljendatult hüdraattselluloosiks, kusjuures tekib naatriumsulfaati. Tavalistes sadestusvannides kasutatakse väävelhappe ja tema soolade, näiteks naatriumsulfaadi, tsinksulfaadi, magneesiumsulfaadi lahjasid vesilahuseid. Sadestusvannis leiduv väävelhape reageerib viskoosmassis oleva naatriumhüdroksüüdiga, kusjuures tekib täiendav kogus naatriumsulfaati $2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$. Kuna sadestusvannis keemiline koostis muutub keemiliste reaktsioonide toimumise tagajärjel, siis tuleb pidevalt hoolitseda sadestusvanni lahuse uuendamise eest. Ärareageerinud sadestuslahus juhitakse erilisesse ketruslahuse regeneerimise seadmesse, kus teostatakse lahuse filtreerimist, üleliigse naatriumsulfaadi eraldamist ning lisandatakse täiendavalt väävelhapet juurde, et saada ketruslahuses vajalikku väävelhappe kontsentratsiooni (10—13%). Sadestusvanni lahuse temperatuuri tõstetakse vajalikule kõrgusele.

Sadestusvanni väävelhape ei reageeri mitte ainult viskoosilahuse naatriumhüdroksüüdiga, vaid ta põhjustab veel ksantogenaadi lagundamist, mille juures taas tselluloosist eraldub väävelsüsinik ning tekib naatriumvesiniksulfaat.

Toimuvat reaktsiooni võib kujutada järgmiselt:

$$\underset{\substack{\text{naatriumtsellu-}\\\text{loosksanto-}\\\text{genaat}}}{(C_6H_9O_5CS_2Na)_n} + \underset{\substack{\text{väävel-}\\\text{hape}}}{nH_2SO_4} = \underset{\substack{\text{hüdraat-}\\\text{tsellu-}\\\text{loos}}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + \underset{\substack{\text{väävel-}\\\text{süsinik}}}{nCS_2} + \underset{\substack{\text{naatrium-}\\\text{vesinik-}\\\text{sulfaat}}}{nNaHSO_4}$$

Ülaltoodud reaktsiooni võrrandist näeme, et naatriumtselluloosksantogenaadist on tekkinud uuesti tselluloosi. Seda tselluloosi nimetatakse hüdraat- või ka veel regenereeritud tselluloosiks. Viskoosmassist tekkinud tselluloos pole ketrus- või sadestusvannis enam lahustuv.

Eelnevast nägime, millise keemilise muunduse tegi läbi viskoosilahus. Millistele tingimustele peab vastama viskoosilahus, see selgub alljärgnevast. Kõigepealt viskoosilahus peab võimaldama temast niiditõmbamist. Samuti peab viskoosist väljatõmmatud niit võrdlemisi pikk olema, seejuures räägitakse niidikstõmmatavuse või niidikstõmbamise võimest. Keemias on tuntud hulgaliselt regenereerimisprotsesse, millede juures taas tekkinud aine omab teralise või ka amorfse ehituse. Käesoleval juhul selgub, et tselluloosi iseloomulikuks omaduseks on taastekkimisel lahusest tema k o a g u l e e r i t a v u s.

Iga vedelik, mis avast väljub, püüab kera kuju omandada, teiselt poolt mingisuguse eseme pinnale sattumisel püüab ta seal laiali valguda. Need vedeliku omadused on üksteise suhtes vastandlikult suunatud. Mida väiksem on vedeliku viskoossus, seda enam püüab ta laiali valguda. Viskoosilahusele on iseloomulikuks suur viskoossus (sitkus), mille tõttu viskoosilahuse tilk püüab säilitada kuuli või kera kuju. Viimase omaduse tõttu ketrusdüüsist väljunud viskoosilahus ei valgu düüsi pinnal mitte laiali, vaid teda võib niidiks välja tõmmata.

Siin mainitud kolm omadust: niidikstõmmatavus, koaguleeritavus ja viskoossus ongi eelduseks, mis võimaldavad viskoosilahusest niidi moodustamist. Mainitud kolme omadusega tuleb arvestada leelis-tselluloosi valmistamisel, eelvalmimisel, sulfideerimisprotsessil, järelvalmimisel ja koguni ka puidust tselluloosi valmistamisel. Viskoosilahusest tselluloosi niidi või kiu moodustamist nimetatakse ketrusprotsessiks.

Viskoosilahus, mida surutakse peene vedeliku joana läbi ketrusdüüside sadestus- või ketrusvanni, püüab düüsi otsa juures kuuli või kera moodustada. Silmapilkselt reageerib aga sadestusvanni väävelhape, mis lagundab viskoosi.

Väga väikest ajavahemikku enne tilga moodustamist on ära kasutatud selleks, et sadestamisprotsessi alustada. Viskoosi joakese välimine pind kattub väga õhukese ksantogenaadi kihiga. Sellise õhukese, elastse kihi moodustumine võimaldab ketruslahuse väljatõmbamist düüsist ja takistab tuhandete üksikniitide kiudude üksteise külge kleepumist. Düüsiava lähedal on niidi sisemus veel vedelas olekus, mis järgneval sadestusvanni läbimisel täielikult koaguleerub, moodustades plastilise venitatava niidi. Tugevalt pundunud niidid juhitakse tõmbeseadistele, nn. galettidele. Tõmbamist tuleb teostada selliselt, et ei toimuks üksikute niitide katkemisi.

Niidi venitamisel toimub niidi molekulide korrastamine pikisuunas, mis omab suurt tähtsust niidi või kiu tugevusele. Sellist niidi venitamist võib teostada teatud kindlates piirides olenevalt sellest, milleks niiti või kiudu hiljem kasutatakse. Autokummide voodriks minevat niiti võib tugevasti venitada, kuid tavalisteks tekstiilotstarveteks minevat niiti ei ole soovitav üle 15% venitada.

Viskoosniidi tugevusomadused ja venivus olenevalt venitusest selgub tabelist 6.

Ketrusmenetlusel teostatakse venitamist sel teel, et kedratud niit ketrusmasinas jookseb üle kahe üksteisele järgneva, kuid erinevate läbimõõtudega ja erinevate kiirustega klaasrullide. Tõmbekiirused on 70 meetrit minutis. Ketrusmasinate juures püütakse saavutada, et tekkinud ja koaguleerunud niit oleks sadestusvanni lahusega võimalikult pikemaaegses kontaktis.

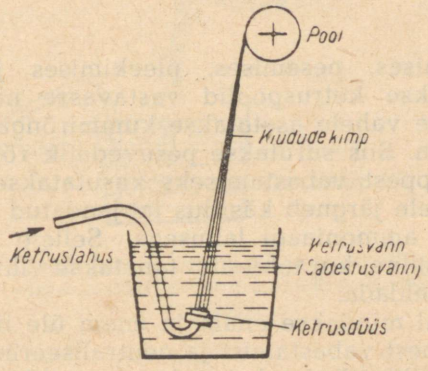
Niipea kui niit on sadestusvannis tekkinud, haaratakse ta

Tabel 6

Viskoosniidi tugevusomadused ja venivus olenevalt venitusest

	Katkemistugevus		Katkemisvenivus	
	Eritugevus kg/mm²		%	
	kuivalt	märjalt	kuivalt	märjalt
venitamata	18,1	7,8	35	45
20%	21,9	9,7	21	24
40%	28,9	14,0	15	19
60%	35,6	19,7	11	12
70%	37,9	22,8	10	10
80%	39,8	25,8	9	8

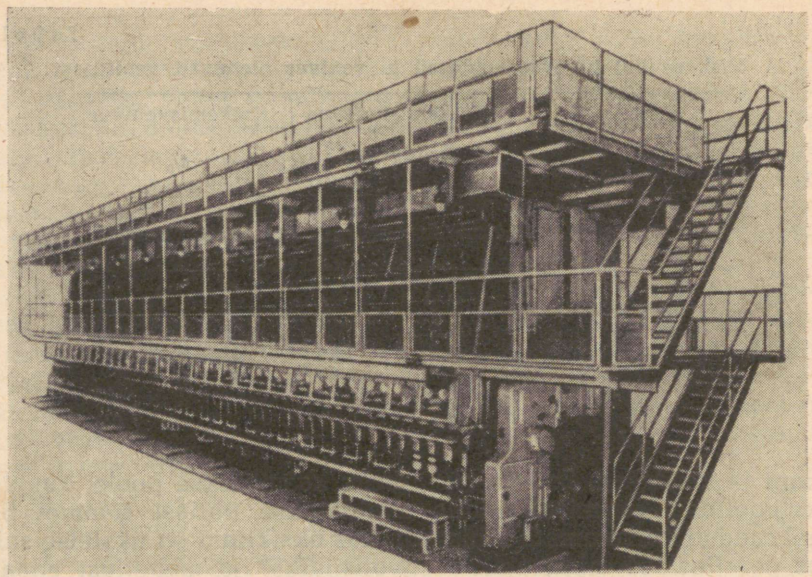
kinni ja keritakse. Selleks otstarbeks kasutatakse poole, kusjuures poolidele kerimisel niidile avaldatakse ühtlast tõmmet. Sel teel saadud korrutamata tehissiidi, kus üksikkiud on üksteise suhtes paralleelsed, nimetatakse „poolisiidiks" ja menetlust ennast „poolide ketrusmenetluseks".



Joon. 3. Viskoostehissiidi poolide-ketrusmenetlus
P. A. Kochi järgi.

Teisel laialdast kasutust leidnud menetlusel järgneb seevastu tõmbeprotsessile kohe niidi korrutamine, mida saavutatakse sel teel, et niit juhitakse kiirelt pöörlevasse tsentrifuugi. Korrutatud, märg tehissiidiniit asetub tsentrifuugimisel tsentrifuugi seintele ja moodustab nn. ketruskoogi (vt. joonised 3, 4).

Enne viskoostehissiidi turustamist tuleb teda veel järelkäsitleda. Ühelt poolt seisab see sadestusvanni happe ja soola väljapesemises, siis tselluloosiksantogenaadi lagundamisel tekkinud



Joon. 3 a. Viskooskiu tootmise seade (pideval protsessil).

väävli eraldamises, pesemises, pleekimises ja kuivatamises. Selleks asetatakse ketruspoolid vastavasse nõusse, kusjuures üksikute poolide vahele asetatakse kummirõngad, nõu suletakse tihedalt kaanega. Siis surutakse pesuvedelik rõhu all seestpoolt väljapoole. Happest vabastamiseks kasutatakse leiget pehmendatud vett, millele järgneb käsitlus lahjendatud naatriumvesinikkarbonaadi või ammoniaagi lahusega. Sellele järgneb kuivatamine ja korrutamine; kui tehissiidi tahetakse vihi kujul saada, siis tuleb seda haspeldada.

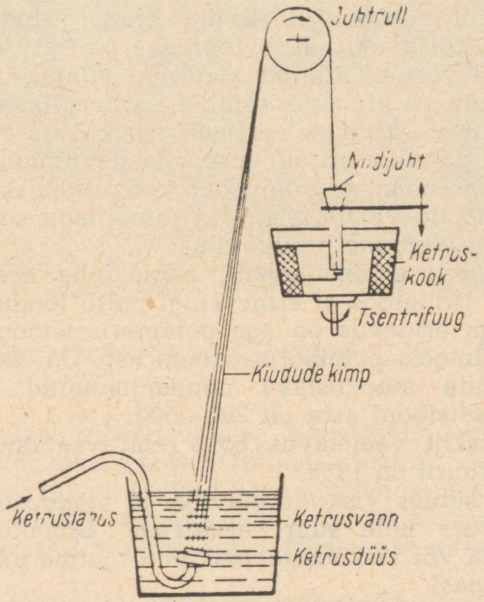
Viimasel ajal minnakse enam ja enam üle lihtsamale menetlusele, kus happest vabastamist ja neutraliseerimist ning ka teisi täiendavaid järelkäsitlusi tehakse ketruspoolil.

Peale eespoolmainitud käsitlust saadakse praktiliselt väävlivaba, lumivalge viskoostehissiidkiud, tüüpiliste omadustega tehiskiud. Tüüpilistest omadustest võib järgmisi mainida: normaalselt, s. t. kui pole teostatud erikäsitlust mateerimist*, on viskoostehissiidi niit hästi läikiv ja igas suhtes väga sarnane loodusliku siidi niidi või kiuga. Kuna kiu läbimõõtu saab suurtes

* Mateerimise all mõistame protsessi, kus mõningal juhul mittesoovitavaks peetud läiget välditakse sel teel, et juba ketruslahusele lisandatakse hästi peenestatud valget titaanoksüüdi pulbrit. Sellest ketruslahusest saadakse valged läiketa kiud.

piirides muuta olenevalt valitud düüsi avade läbimõõtudest ja kiu määratud kasutusaladest, siis võib kohata erinevate läbimõõtudega kiude, isegi selliseid, mille kiu peenus on väiksem loodusliku siidi kiu peenusest.

Mikroskoobi all viskoostehiskiudu vaadeldes 200- ja enama kordse suurenduse juures nähakse kiu pinnal peent, piki kiudu kulgevat viirutust, mis meenutab sadestusvannis tselluloosikiuga toimunud muudatusi.



Joon. 4. Tsentrifuug-ketrusmenetlus viskoostehissiidi tootmiseks P. A. Kochi järgi.

Samuti iseloomulik on ka viskoostehissiidi kiu ristlõik mikroskoobis mõnesajakordse suurenduse juures vaatlemisel. Kiu ristlõike ääred on ebakorrapäraselt sakilised, mis veel paremini väljendavad kiu koagulatsioonil toimunud füüsikalis-keemilisi muudatusi.

Üldiselt võib mainida, et viskoostehiskiudude omadused olenevalt lähteainest ja tootmisprotsessi iseärasustest on erinevad. Kui võrrelda näiteks kiu tugevuse ja katkemisvenivuse omadusi, siis näeme, et viskoostehissiidide puhul kiu tugevusomadused märjas olekus on 40—50% võrra väiksemad kiu tõmbetugevuse omadustest kuivas olekus. Siinkohal võib märkida, et ka villa ja loodusliku siidi eritugevus märjas olekus on väiksem

eritugevusest kuivas olekus (villa juures 3—14% ja loodusliku siidi puhul umbes 13%). Puuvilla juures on need vahekorrad hoopis vastupidised — märjas olekus on eritugevus 10—20% suurem eritugevusest kuivas olekus.

Viskoostehiskiudainete tootmisel on selle olulise puuduse kõrvaldamisele teataval määral tähelepanu pööratud. Nii on õnnestunud teataval esterdamisprotsessil tselluloosi molekulis olevad veelembesed hüdroksüülrühmad (OH rühmad) kõrgemate rasvhapete ühenditega käsitlemisel esterdada. Sel teel on valmistatud hüdrofoobseid tsellvilla kiude; kiudude pind on muutunud vett tõrjuvaks. Kui topikene sellist kiudainet viia klaaspulga abil veega täidetud klaasnõu põhja, siis klaaspulga eemaldamisel tõuseb kiudaine topikene silmapilkselt veepinnale. Selliste viskoostehiskiudude eritugevus kuivas olekus ületab 30—40% võrra puuvilla eritugevuse samades tingimustes. Selline kiu omaduste parandamine võimaldab viskoostehiskiudude rakendusalasid laiendada vajaduse korral puuvillaga segades, samuti tõuseb ka nende kiudude pesukindlus.

Keemilise ehituse seisukohalt, nagu juba eespool mainiti, regenereeritud tselluloos ei erine kuigi palju looduslikust tselluloosist. Suurem erinevus on aga polümerisatsiooni astmes, kui loodusliku tselluloosi polümerisatsiooni aste oli 3000 ümber, siis viskoostehiskiudu moodustava nõndanimetatud hüdraattselluloosi polümerisatsiooni aste on 380—500.

Viskoostehiskiu veeimavus 65% relatiivse õhu niiskuse ja 20° C temperatuuril on 13%.

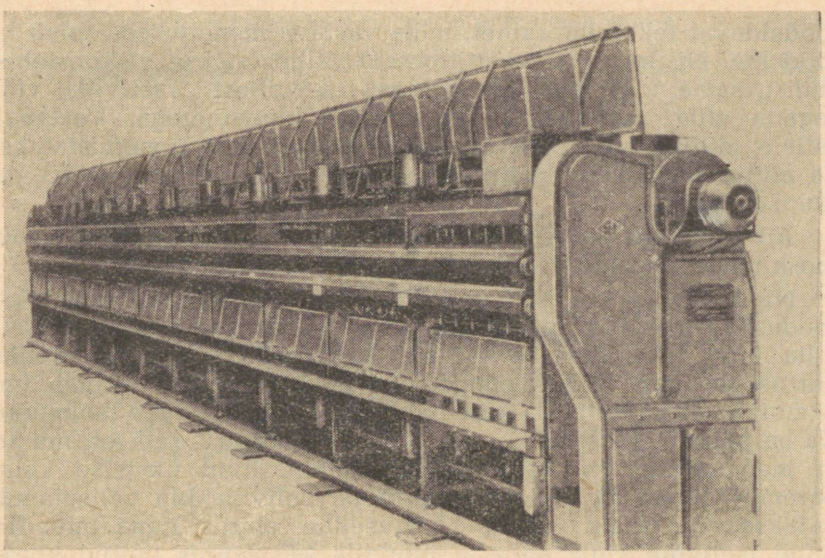
Keemilises suhtes viskoostsellvilla ja viskoostehissiidi tootmise protsessides pole suuri erinevusi. Esmakordselt hakati viskoostsellvilla või viskoosstaapelkiudu tootma umbes neliküm-mend aastat tagasi.

Nii viskoos-, vask- või atsetaatmenetlusel toodetud lõputa pikkusega kiudude kõrval valmistatakse keemilis-tehnoloogilise protsessi kohaselt kindlale pikkusele lõigatud staapelkiudusid või tsellvillasid. Tsellvilladest tähtsamaks osutub viskoosmenetlusel saadud viskoostsellvill, mille maailmatoodang oli 1957. aastal 1,4 korda suurem kui viskoostehissiidi toodang (vt. tabel 4).

Mõningatest tsellvilla tootmise erinevustest võiks lühidalt järgmisi mainida.

Tselluloosi ja leelis-tselluloosi sulfideerimise protsessid on samad mis viskoostehissiidi tootmisel. Leelis-tselluloosi eel- ja järelvalmimise protsessi kestvus on lühem. Ketruslahuste viskoossused on väiksemad, see tähendab, et tselluloosi sisaldus on väiksem, seetõttu toimuvad filtreerimise ja õhust vabastamise protsessid kiiremini.

Tsellvilla tootmiseks kasutatavad aparaadid on märksa mahukamad kui viskoossiidi puhul. Samuti on tehnoloogilise protsessi pidevaks muutmise alal teatavaid tulemusi saavutatud.



Joon. 4 a. Tsentrifugaal ketrusmasin ПЦ-250-И2.

Tsellvilla ketrusmasinad oma konstruktsioonilt sarnanevad viskoostehissiidi masinatega. Oluline erinevus on, et üksikutest ketruskohtadest tulevad niidid koondatakse paksudeks kaabliteks või lintideks. Kaabel või lint, läbides suruvaltside paari, lahkub ketrusmasinast, kus suurem osa ketruslahuse vedelikku on välja surutud.

Kui viskoostehissiidi tootmisel ketrusdüüsi avade arv küündis 100-ni, siis tsellvilla tootmisel kasutatavatel ketrusdüüsidel on avade arv 1000—12 000, mõnikord isegi 25 000. 200 kohaga ketrusmasinast, mille iga düüs omab 2400 ava, väljub seega kaabel, mis koosneb 480 000 üksikkiust. Viskoostehissiidi düüsid on valmistatud kuld-plaatina sulameist, kuna tsellvilla ketrusdüüsid on valmistatud tantaalist.

Tsellvilla tootmisel kasutatakse kahte varianti. Kiudude kaabli lõikamist teatud pikkuseks võib teostada peale viskoostehissiidi valmistamise juures vaadeldud järelkäsitlust. Teisel juhul võib lõikamist teostada enne järelkäsitlust, s. t. et happeline kiudude kaabel juhitakse peale sadestusvannist väljumist lõikemasinasse, kus ta peale soovitud kiu pikkusele lõikamist teeb läbi järelkäsitluse.

Ühel või teisel menetlusel saadud tsellvill viiakse vatisarnasesse kohevasse olekusse ning sagedasti nii ka turustatakse. Tsellvilla kasutusala on võrdlemisi laialdane ning vastavalt tuntakse rida mitmesuguseid tsellvillatüüpe. Tsellvill kujutab endast

töödeldavat tekstiiltoorainet, mida vastava menetlusega tuleb ka töödelda. Nii kui rida tekstiiltooteid valmistatakse viskoostehissiidist, sama võib teha ka puhtast tsellvillast. Tsellvilla võib segada villa, puuvilla ja sünteetiliste kiudainetega. Vastavalt sellele, millise kiuga seda segatakse, valitakse ning valmistatakse ka mitut tüüpi tsellvillasid nii puuvilla, villa, džuudi, vaiba jm. tüüpi.

Juba nimetus tsellvill viitab sellele, et siin on tegemist tselluloskiudainega, millel on puuvilla või villa omadused.

Nii tsellvilla kiu pikkus kui ka kiu läbimõõt kohandatakse looduslike kiudude pikkustega. Puuvillaketrusesse mineva tsellvilla kiud lõigatakse 30—40 mm pikkuseks, kuna kammvillaketrusesse minevate kiudude pikkused on 100—150 mm jne. Samuti omavad tsellvilla kiud puuvilla ja villa kiudude läbimõõte. Ka on püütud tsellvilla kiu nn. „ketrusstruktuuri" selliselt muuta, et mehaanilises ketrusprotsessis üksikud kiud üksteise külge paremini liibuksid, milleks villa-tüüpi tsellvilla kiu välispinnale antakse villa kiule omane soomuseline ehitus, kuna puuvillatüüpi tsellvilla kiule antakse puuvilla kiu juures tuntud korgitõmbaja keerud.

Tsellvilla kiu tootmisel on püütud järele aimata ka looduslike kiudainete ristläbilõike vorme.

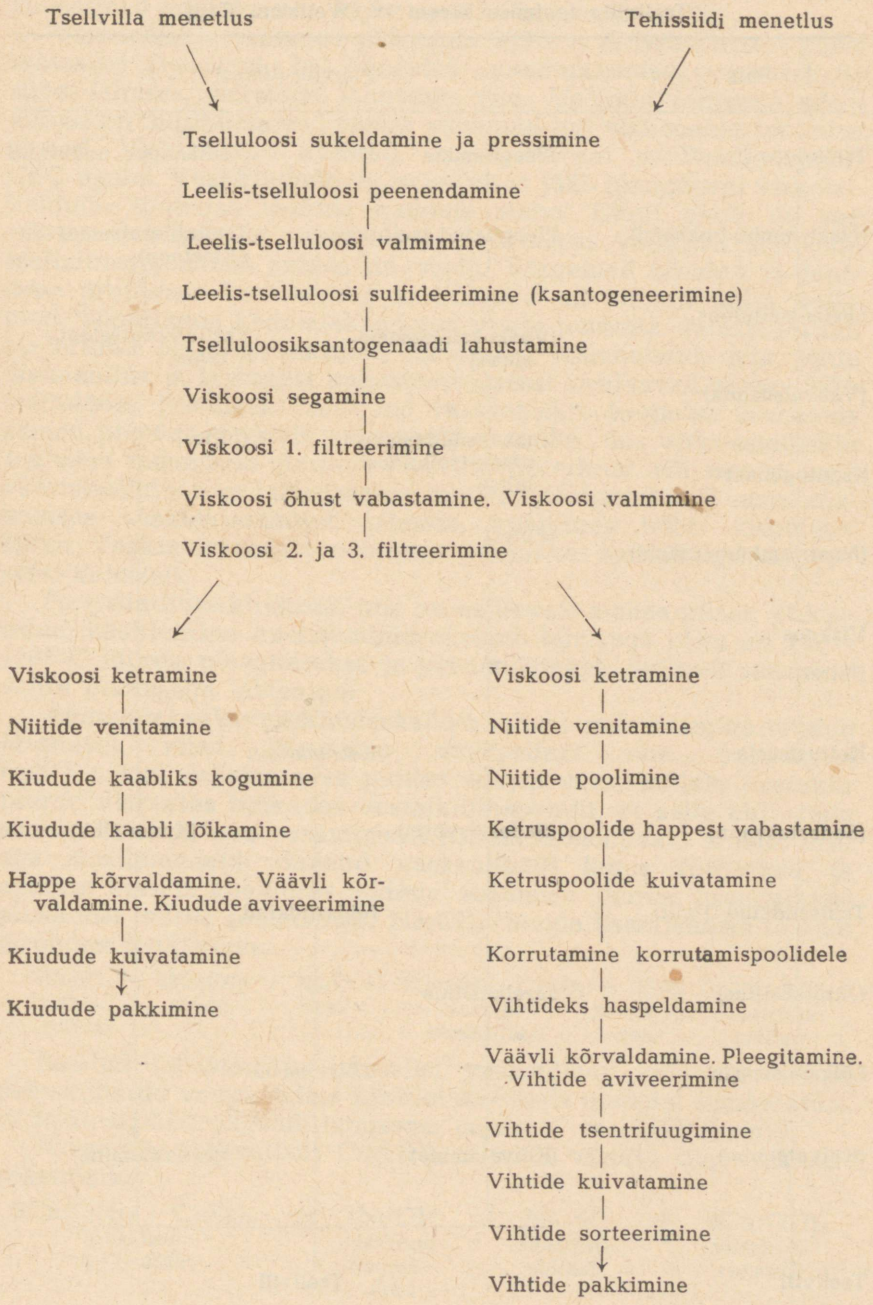
Väärib veel märkimist, et tsellvilla kiud püütakse erilise käsitluse teel säbrustada, millisel toimingul on suur tähtsus selles, et villaga segulõngade valmistamisel suurenevad viimaste mehaanilised vastupidavusomadused. Kiudude säbrustamisel ei ole tähtsust ainult ketrusprotsessi seisukohalt, vaid säbrustamine peab olema pikemat aega püsiv ka peale kiududest valmistatud toodete märgkäsitlust. Keemiliste kiudude omadused ei piirdu mitte ainult looduslike kiudude omaduste järeleaimamisega, vaid palju enam, kiu tootmisel on võimalik soovitava pikkusastmega, ühtlase staapli pikkusega kiudusid saada.

Mitmesuguste viimistlusmenetluste abil saab anda kiududele vajalikku läiget, pehmust, täishaaret, selleks kasutatakse seepe ja orgaaniliste hapete segusid (äädikhape, piimhape, sipelghape ja viinhape). Täiendavalt võib veel lisada, et tänapäeval valmistatakse viskoostsellvilla sorte, mida kasutatakse sünteetiliste, loodusliku siidi, lina, džuudi segulõngade valmistamiseks, sellejuures valitakse ka vastavalt tsellvilla kiu pikkusi ja läbimõõte.

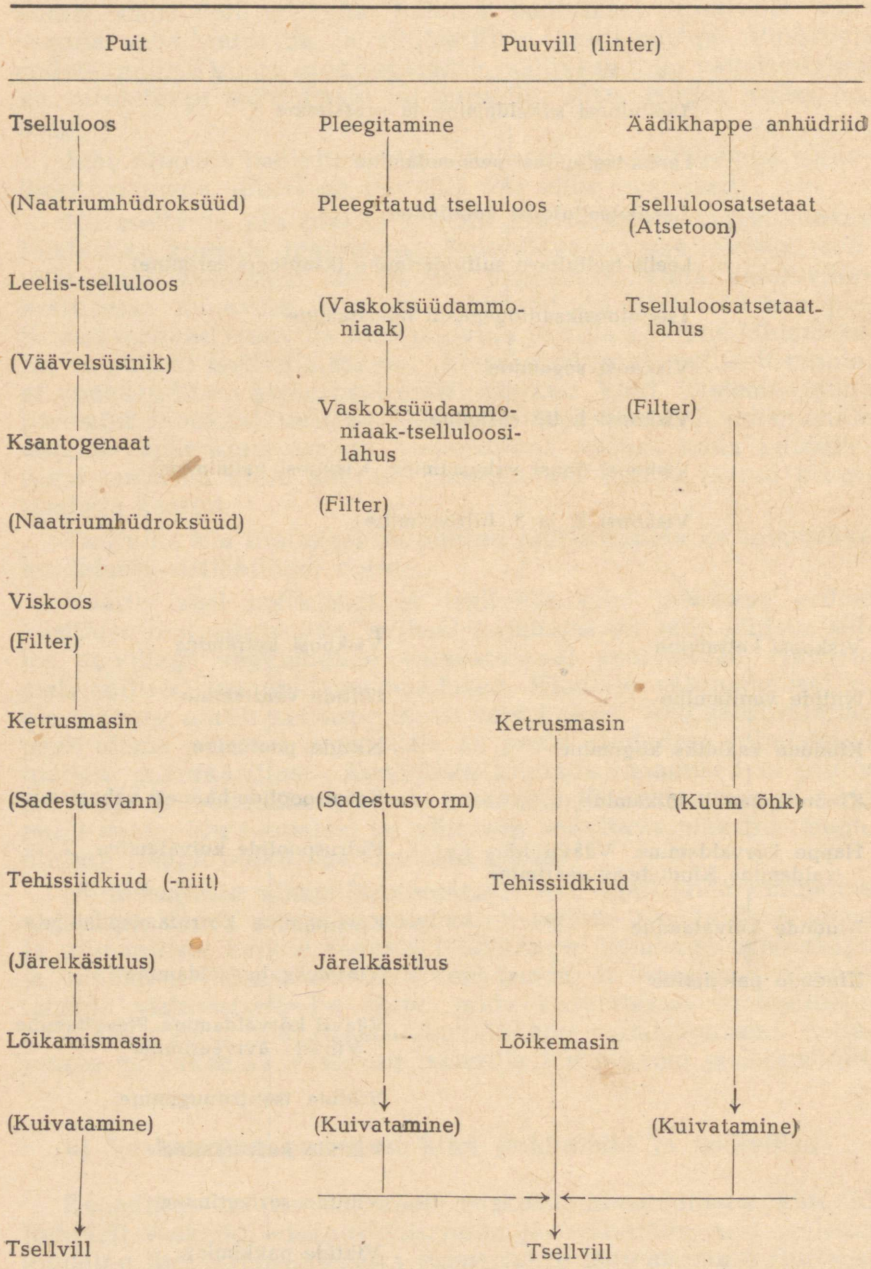
b) Vaskoksüüdammoniaak-kiud (tehissiidid ja tsellvillad)

Keemilises mõttes sarnaneb vaskoksüüdammoniaak-tehissiid (lühidalt vasksiid) viskoostehissiidile ja tsellvillale, sest mõlema kiudaine liigi valmistamiseks kasutatakse lähteainena tselluloosi

Viskoostehissiidi ja tsellvilla tootmise skeem



Tsellvilla tootmise skeem W. Weltzieni järgi



ja ka lõppsaadus — ketruslahusest välja sadestatud vasksiidikiud koosnevad tselluloosist, täpsemalt hüdraattselluloosist.

Vasktehiskiu tootmine põhjeneb 1857. a. E. Schweitzeri poolt teostatud avastusel. Tal õnnestus ammoniakaalses vaskhüdroksüüdi lahuses tselluloosi lahusesse viia. Vaskkiu tootmise põhialused on mitukümmend aastat vanemad kui viskooskiu tootmise alused. Viskooskiud avastati Crossi, Bevani ja Beadle'i poolt 1892. aastal. Vaskkiudude tootmise maht jääb tänapäeval viskooskiudude tootmise mahust kaugele maha. Ühelt poolt on see seletatav sellega, et vaskkiudude tootmiseks vajatava lähteaine tselluloosi puhtuse suhtes on veelgi kõrgemad nõuded ja tootmise protsessis kasutatavad kemikaalid on hinnalt palju kallimad. Toorainena kasutatakse väga puhta puuvilla linterkiudusid. Linterkiud on puuvillataime lühikesed seemnekiud, mis peale mehaanilist ja keemilist puhastusprotsessi sisaldavad umbes 99% tselluloosi. Põhiliselt korduvad vasktehiskiu tootmise protsessis samad protsessid, peale mõningate erandite, mis viskoostehiskiu tootmise menetluse juures. Puuvilla linterkiud või nende segu vääristselluloosiga lahustatakse madalal temperatuuril ammoniakaalses vaskhüdroksüüdi lahuses, kusjuures tekib viskoosne lahus. Vasktehiskiudu toodetakse järgneva tehnoloogilise protsessi kohaselt.

Puuvilla-linterkiudusid, mis on eelnevalt mehaaniliselt puhastatud, käsitletakse naatriumhüdroksüüdi lahusega rõhu all 140—150° C juures, pleegitatakse ja peenendatakse. Selliselt saadakse suure puhtusega lähteaine.

Ammoniakaalse vaskhüdroksüüdi lahuse valmistamine toimub järgmisel viisil. Kristalne vasksulfaat ehk vasevitriol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ lahustatakse puhtas soojas vees, millele lisatakse juurde väikestes hulkades vesinikülihapendit, et selle abil välja sadestada tehnilises vasevitriolis lisandina esinevaid aineid, eriti aga rauaühendeid. Saadud vasksulfaadi lahus filtritakse ja aetakse keema, kusjuures pideva segamise juures lisandatakse pikkamisi juurde soodalahust Na_2CO_3. Sooda lisandamisel toimub järgmine reaktsioon:

$$\underset{\text{vask-sulfaat}}{4CuSO_4} + \underset{\text{sooda}}{3Na_2CO_3} + \underset{\text{vesi}}{3H_2O} = \underset{\text{aluseline vasksulfaat}}{3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4} + \underset{\text{süsihappegaas}}{3CO_2} + \underset{\text{naatriumsulfaat}}{3Na_2SO_4}$$

Saadud lahustamatut aluselist vasksulfaati pestakse külma pehmendatud veega. Edasi käsitletakse seda madalal temperatuuril naatriumhüdroksüüdi lahusega, et saada vaskhüdroksüüdi.

Aluseline vasksulfaat $Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$ viiakse üle vaskhüdroksüüdiks:

$$\underset{\text{aluseline vasksulfaat}}{3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4} + \underset{\text{naatriumhüdroksüüd}}{2NaOH} = \underset{\text{naatriumsulfaat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{vaskhüdroksüüd}}{4Cu(OH)_2}$$

Peale vaskhüdroksüüdi mitmekordset pehmendatud veega pesemist eraldatakse tekkinud naatriumsulfaat. Vaskhüdroksüüdi käsitlemisel kontsentreeritud ammoniaagi NH_3 lahusega eelmine lahustub, kusjuures tekib intensiivse sinise värvusega lahus — vaskoksüüdammoniaak

$$\underset{\text{vask-hüdroksüüd}}{Cu(OH)_2} + \underset{\text{ammoniaak}}{4NH_3} = \underset{\text{vaskoksüüd-ammoniaak}}{[Cu(NH_3)_4](OH)_2}$$

Kiudainete tehnoloogias kasutusel olevat vaskoksüüdammoniaaki nimetatakse keemikute terminoloogia kohaselt vasktetrammiinhüdroksüüdiks $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Lühidalt tähistatakse vaskoksüüdammoniaaki kuoksam'iga.

Vaskoksüüdammoniaakkiu saamise menetlus koosneb kolmest põhistaadiumist: 1) ketruslahuse valmistamine, 2) kiu ketramine ja 3) kiu käsitlus-viimistlus. Vaatamata sellele, et tselluloosi õnnestus enam kui sada aastat tagasi lahustuvasse olekusse viia, pole paljudki selle protesssi juures toimuvad nähtused üksikasjalikult selgitatud. Tselluloosi lahustamist teostatakse erilistes vasega vooderdatud kateldes, mis on varustatud tugeva segamismehhanismiga ja jahutussüsteemiga.

Lahustamisprotsessis kasutatav 31% ammoniaagilahus, mis on jahutatud kuni —5° C, viiakse segamiskatlasse, kuhu lisatakse juurde vaskhüdroksüüdpastat ja vastavas koguses eelkäsitletud puuvilla-linterkiude ehk vääristselluloosi.

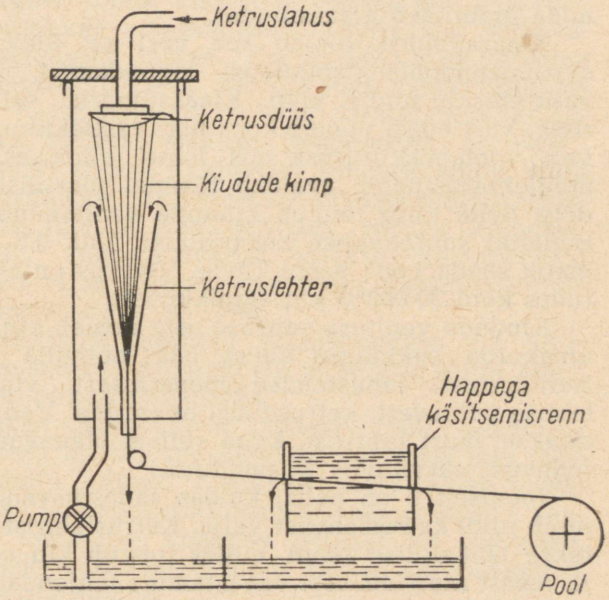
Sellele järgnevalt viiakse katlasse teatav kogus ammoniaagilahust ja linter-kiudusid või vääristselluloosi seni, kuni lahustusprotsessiks ettenähtud ainete hulgad on juurde lisatud. Kogu aeg teostatakse aeglast segamist. Tselluloos esmalt tursub (pundub) ning seejärel lahustub soojuse eraldamisega. Tselluloosi lahustamisprotsessil ei või reaktsioonitemperatuur üle 25° C tõusta. Lahustamisprotsess vältab kuni 5 tundi. Lahuse üksikuid komponente — tselluloosi, ammoniaagi ja vase koguseid võetakse vahekordades 10 : 8 : 3,8. Valmislahus kujutab endast asuursinise värvusega massi, mis sisaldab endas 14—20% tselluloosi. Saadud massi nimetatakse siniseks massiks või A-lahuseks. Selline valmis A-lahus ei ole oma suure viskoossuse tõttu sobiv ketramiseks, mille tõttu tuleb teda lahjendada selliselt, et tselluloosi kontsentratsioon viiakse 14—20% kuni 7—8%. Lahuse lahjendamisprotsessi teostatakse mitme tunni vältel üksteisele järgnevates mehaanilistes segistites, kust suruõhku läbi puhutakse. Ammoniakaalse tselluloosi vaskhüdroksüüdi lahuse püsivuse säilitamiseks (lagunemise vältimiseks) lisatakse sellele juurde stabilisaatorlahust. Stabilisaatorlahus valmistatakse pehmendatud veest, milles leidub vähesel hulgal naatriumhüdroksüüdi, viinhappe, araboonhappe jt. ühendeid. Esialgse A-lahuse lahjendamisel saadakse

B-lahus, mida lahuse homogeniseerimiseks ja vajaliku viskoossuse saamiseks hästi segatakse.

B-lahus läbib terve rea B-segisteid, mis on varustatud segamisseadeldistega. Neis segistites toimub tselluloosi vähene, oksüdatsiooniline lagunemine ja tselluloosi järellahustumine. B-lahus peab omama teatud kindla viskoossuse. B-lahust tuleb mitu



Joon. 5.
Kiu moodustamine ketruslehtris Zarti järgi.



Joon. 6. Venitus-ketrusmenetlus vasktehissiidi tootmiseks.

korda hästi filtreerida, õhust vabastada, et vältida kiu ketrusprotsessil ebasoovitavat kiu katkemist jne. Lõpuks saadakse ketruslahus, mida peale filtrimist juhitakse ketrusmasinasse. Vaskhüdroksüüdammoniaagilahus vastupidi viskoosilahustele ei vaja erilist valmimise aega, ta säilib õhu juurdepääsul nädalaid, ilma et seejuures ketrusomadused muutuksid. Selles seisab vaskoksüüdammoniaakkiudude tootmise menetluse üks eeliseid. Teiseks eeliseks selle menetluse juures on tervistkahjustavate ainete puudumine.

Vaskoksüüdammoniaakkiu tootmise protsessis kasutatud ained on hästi regenereeritavad, eriti vask ja ammoniaak.

Vasktehiskiu ketrusprotsess erineb teataval määral viskoostehiskiu protsessist, see on küll märgketrusmenetlus, kuid ta on

põhiliselt venitusketrusmenetlus. Nagu juba menetluse nimetusest selgub, venitatakse värskelt kedratud kiudu enne, kui ta on jõudnud täielikult tahkeks muutuda. Sel venitusel on suur tähtsus kiu peenuse ja teiste füüsikalis-mehaaniliste omaduste suhtes. Kiudude venitust teostatakse järgmisel viisil. Ketruslahus juhitakse suruõhu toimel ketrusmasinaisse ja sealt ketruspumpade abil üksikutesse ketruskohtadesse, kust ketruslahus läbi suureavalise ketrusdüüsi kiudude kimbuna surutakse klaaslehtrisse, mida ümbritseb klaassilinder.

Klaassilindris voolab soe vesi alt üles, mis mõjutab vaskoksüüdammoniaaktselluloosi lagundamist, mille tõttu tekivad vasktehiskiu niidid, kiud. Klaassilindrist satub vesi ketruslehtrisse, kust edasi voolab koos piki vasttekkinud kiude ning olenevalt voolamiskiirusest, mis lehtri alumises, kitsamas osas on mitmekordistunud, avaldab tõmmet plastilistele vasktehiskiududele. Selle tõttu toimub kiudude venitamine suures ulatuses ja küllaltki suureavalise ketrusdüüsi, näit. 0,8 mm juures, on võimalik saada väga peeni kiude. Venitus on erakordselt suur, ulatudes kuni 30 000% kiu algpikkusest.

Kiudude venituse suuruse aste oleneb kiu niidi peenusest, see omakorda tselluloosi liigist, näit. puuvilla linterist või vääristselluloosist, lahustamise menetlusest, viskoossusest, ketruslahuse puhtusest, ketrusdüüsi avast jne. Venitusprotsessile omistatakse suurt tähtsust, kuna sellest olenevad suurel määral kiu tugevus, värvitavus ja punduvus.

Jooniselt 6 on näha, kuidas sadestusvanni äravoolav lahus juhib niidi ketruslehtrist välja. Ketruslehtrist väljunud kiud juhitakse läbi erilise renni, milles toimub kiu edasine tugevnemine ja vasest ning leelisest vabastamine lahjendatud väävelhappe toimel. Sealt satuvad kiud haspeldamise seadmele, seejuures toimub täiendav venitus, mis on seoses kiu ristlõikepinna vähenemisega. Seejärel vabastatakse vasksiidniidid täielikult happest ja vasest pesemise teel, millele järgneb kuivatamine.

Viimastel aastatel on eespoolkirjeldatud haspelketrusmenetluselt üle mindud viskoostehiskiu tootmisel eespool vaadeldud tsentrifuugimisketrusmenetlusele. Sel teel saadakse kohe korrutatud tehissiidi niit ja ka pesemine on lihtsam, kuna heidetehissiidi puhul korrutamist tuleb teha täiendaval lisaoperatsioonil. Vasksiidi ketrusel tsentrifuugi vurr teeb kuni 10 000 pööret minutis. Ketruspotis saadava ketruskoogi kaal on kuni 1600 g.

Hapet ja vaseühendit sisaldavat ketruskooki tuleb pesemise teel happest ja vaseühendist vabastada. Suhteliselt väike kogus kiududesse jäänud hapet põhjustab hüdraattselluloosi osalist üleviimist hüdrotselluloosiks. Väikesed vaseühendite hulgad (tehiskiu kaalust mõni % vaske) mõjustavad katalüütilises pleegitamisprotsessis ebasoovitavat hüdraattselluloosi muundumist oksütselluloosiks. Mõlemad hüdraattselluloosi muundumissaadused —

nii hüdro- kui ka oksütselluloos — on rabedad ja pulbrilised ained, mille tõttu kangas rikneb happe või pleegitusvigade tõttu võrdlemisi ruttu. Tsentrifuugimise menetlusel saadud ketruskooke pestakse kõigepealt lahjendatud väävelhappega, et vaseühendeid täielikult eraldada. Järgnevalt käsitletakse pehmendatud veega happe täielikuks kõrvaldamiseks. Sellele järgneb ketruskookide veest vabastamine erilistes pneumaatilistes pressides suruõhu toimel.

Kuivatamisele järgneb lõplik viimistlusprotsess ehk aviveerimine (avivaaž). Kasutatakse samasuguseid aineid kui viskoostehissiidi- ja viskoostsellvilla juures. Kui aviveerimise protsess on lõppenud, siis tsentrifuugitakse ketruskooke tsentrifuugides vee kõrvaldamiseks. Ketruskookide lõplikku kuivatamist teostatakse tunnelkuivatites, millede maksim. temperatuur on 60° C. Kõrgemad temperatuurid võivad kahjustada kiudude pindu, mille tõttu tekib raskusi värvimisel. Kuivatamisprotsessis toimub tehissiidi kokkutõmbumine, mis on isegi soovitav nähtus kudumisprotsessi seisukohalt. Tunnelkuivatist viiakse ketruskoogid kliimaruumi kiule normaalse niiskuse andmiseks. Tselluloostehiskiu normaalne niiskuse sisaldus on 11%.

Vasksiid väljub tehissiidi tehasest ketruskoogina või keritakse ta ristpoolimismasinatel ristpoolidele ja sellisel kujul läheb ta tekstiilitööstustesse edasitöötlemiseks.

Harilikult toodetakse vasktehissiidi loodusliku siidi peenuses, muidugi võib seda toota igasuguses soovitud peenuses (kiu läbilõikes) ja üksikkiudude hulgas, olenevalt ketrusdüüsi avade arvust. Kuigi viskoos- ja vaskoksüüdammoniaakmenetlusel saadud tehiskiud oma keemilise koostise poolest on sarnased, mõlemal juhul saadakse tselluloosist kiud, esineb kiu peamistes omadustes märgatavaid erinevusi.

Vasktehiskiu ketrusprotsessis esineva eriti suure venitusprotsessi tõttu on vasktehiskiu tugevusomadused paremad kui viskoostehiskiududel, kuna aga venitusomadused on viimasel paremad. Vaskkiu tugevuse vähenemine märjas olekus on 33—47%, kuna viskooskiul on see märksa suurem. Kui vaadelda kiudude ristlõikepinna kuju, siis vasktehiskiul on see peaaegu ümmargune, kuna viskoostehiskiududel enamikul juhtudel sakiline, mis on tingitud ühtlaselt toimuvast tselluloosikiu sadestumisest (koaguleerimisest). Veeimavuse poolest on vask- ja viskoostehiskiud sarnased.

Vasktsellvilla tootmise protsess ei erine nimetamisväärselt vasktehissiidi tootmisprotsessist. Kui on valmiskedratud pikk niit, siis lõigatakse see vastava lõikamisseadeldise abil soovitud staaplipikkuseks. Sellele järgneb järelkäsitlus. Kui aga niit saadakse haspelketrusmenetlusel heide kujul, siis teostatakse heiete järelkäsitlust ja alles siis teostatakse kiu lõikamist soovitud staaplipikkusele. Lõpuks järgneb igal juhul kiudude kobestamine,

et esialgseid paralleelseid lühikesi kiudusid muuta kohevaks tsellvillavatiks. Järelkäsitluse ülesandeks on anda vasktsellvillale pehmust, painduvust ja säbrust.

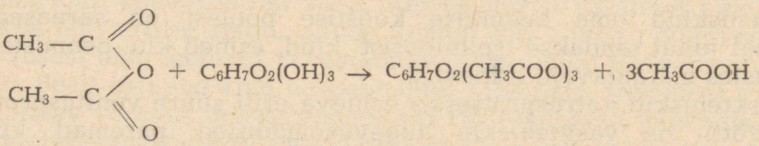
Puhta vasktsellvilla kui ka segatult puuvillaga mehaaniline ketrus toimub puuvilla ketrusmasinail ja segatult villaga kammlõngaketrusmasinail.

c) Atsetaattehiskiud (tehissiidid ja tsellvillad)

Kolmas tehniliselt tähtis tehiskiu liik on atsetaattehissiid ja atsetaattsellvill. Keemilisest seisukohast vaadatuna on atsetaattehiskiud atsetüültselluloos. Esmakordselt toodeti atsetaattehissiidi Crossi ja Bevani poolt 1894. aastal. Atsetaatkiudude ulatuslikumale tootmisele asuti arenenud tööstusmaades, nende seas ka Nõukogude Liidus käesoleva sajandi kolmekümnendatel aastatel.

Atsetaattehiskiu tootmiseks kasutatakse kõrgekvaliteedilist tselluloosi — kas puuvilla linterkiude või vääristselluloosi, milles alfatselluloosi sisaldus on kuni 99%. Kiu tootmisel tuleb lahustumata tselluloos üle viia lahustuvaks ühendiks esterdamise protsessil. Esterdamisprotsess osutub võimalikuks seetõttu, et alkoholi omadustega (alkohoolsete funktsioonaalsete rühmadega) tselluloosi molekul reageerib äädikhappe radikaaliga (rühmaga), kusjuures tekib tselluloosatsetaat (atsetüültselluloos). Tselluloosatsetaat, mis koosneb tselluloosist ja äädikhappe radikaalist, on terves reas orgaanilistes lahustites kergesti lahustuv.

Esterdamise reaktsioon toimub järgmise võrrandi järgi



3 molekuli äädikhappe anhüdriidi — tselluloos — tselluloos-atsetaat — äädikhape

Tselluloosi esterdamise protsessiks võetakse äädikhapet, äädikhappeanhüdriidi ja kontsentreeritud väävelhapet. Äädikhappe toimel tselluloosi kiud tursuvad (punduvad), mille tõttu tselluloos saab paremini äädikhappeanhüdriidiga reageerida, kusjuures tekib tselluloosiester. Äädikhappel on veel lahjendaja ja lahusti ülesanded, sest tekkinud tselluloosiester lahustub temas. Väävelhappel on selle reaktsiooni juures katalüütiline, s. t. esterdamise protsessi kiirendav toime. Ketruslahuse valmistamiseks lahustatakse tekkinud tselluloosiester atsetoonis.

Kui viskoos- või vasktehiskiud kujutavad endast regenereeritud ehk taastatud tselluloosi, mis tekkis ketruslahuse lagunemisel sadestus- või ketrusvannis, siis sama ei saa öelda atsetaat-

kiu kohta. Atsetaatkiudu saadakse ketruslahusest sel teel, et lahusti aurutamise teel kõrvaldatakse. Lahusti kõrvaldamisel jääb järele tselluloosatsetaat kiudude kujul. Sellest tulenevalt on atsetaatkiu füüsikalised ja keemilised omadused eelmainitud tselluloosist koosnevatest kiududest erinevad.

Tselluloosi esterdamisel saadakse kõigepealt triatsetüültselluloos, milles atsetüüli sisaldus on 62,5%. Triatsetaadist või triatsetüülist kiudude valmistamine on raskustega seotud, sest ta eraldub äädikhappelisest lahusest sültja ainena, millest lisandite, näit. väävelhappe väljapesemine on raskendatud. Triatsetüülist kiudude valmistamisel peab kasutama kallimaid lahusteid, näiteks kloroformi.

Kiu valmistamiseks on sobiv tselluloosatsetaat (-ester), milles atsetüüli sisaldus on kuni 53%. Sellest saadusest on võimalik kergemini valmistada kiude ja peale selle on ta hästi lahustuv odavamas lahustis — atsetoonis. Kõrgema atsetüüli sisaldusega kiud pole kuigi suure triikimiskindlusega. Esterdamise produkti — triatsetüüli peab osaliselt seebistama 40° C temperatuuril. Tehnilise triatsetaadi — ($2^1/_2$ atsetaadi) atsetüüli sisaldus on triatsetaadi (62,5%) ja diatsetaadi (48,8%) atsetüüli sisalduse vahel. Osalist triatsetaadi seebistamist teostatakse 10% väävelhappe ja äädikhappe seguga temperatuuril 40° C.

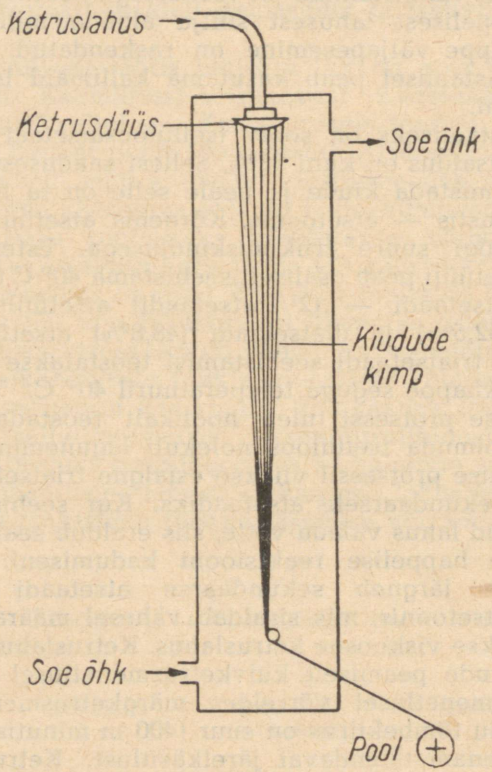
Seebistamise protsessi tuleb hoolikalt teostada, sest hapete toimel võib toimuda tselluloosimolekuli lagunemine suhkruteks jne. Seebistamise protsessil viiakse esialgne triatsetaat (primaaratsetaat) üle sekundaarseks atsetaadiks. Kui seebistamise protsessi läbi teinud lahus valada vette, siis eraldub sealt valge mass, mida pestakse happelise reaktsiooni kadumiseni, siis kuivatatakse. Sellele järgneb sekundaarse atsetaadi (diatsetaadi) lahustamine atsetoonis, mis sisaldab vähesel määral alkoholi ja vett, nii saadakse viskoosne ketruslahus. Ketruslahusest saadakse atsetaattehiskiude peamiselt kuivketrusmenetlusel (vt. joon. 7).

Kuivketrusmenetlusel võrreldes märgketrusmenetlusega on see eelis, et kiu tõmbekiirus on suur (400 m minutis) ja tekkinud kiud ei vaja enam täiendavat järelkäsitlust. Ketruslahus, mida korduvalt on filtreeritud ja õhust vabastatud, juhitakse ketrusmasinasse, mis koosneb reast ketrustorudest (ketrusrakkudest). Igasse sellisesse ketrustorusse suubub üks ketrusdüüs, mille avadest ketruspumba abil surutakse tselluloosatsetaadilahust läbi, seejuures moodustuvadki kiud.

Et tselluloosatsetaadi lahusest lahustit kõrvaldada, juhitakse toru alumisesse osasse kuiva, kuuma õhku, mis tõuseb atsetaatkiududele vastu, nendelt kergesti auruvat lahustit kaasa võttes lahkub toru ülemisest osast. Värskelt kedratud niit viiakse läbi peene ava torust välja ja keritakse poolile või juhitakse suure kiirusega tiirlevasse tsentrifuugimasinasse, kus toimub ka niidi korrutamine.

Torust lahkuv õhu ja atsetooni segu juhitakse üle aktiivsöe, mis seob atsetooni. Aktiivsöest tõrjutakse atsetoon veeauru toimel välja, kust juhitakse järgnevalt rektifitseerimisele. 100 kg tselluloosist saadakse 130 kg atsetaatkiude.

Ketrustingimustest õigel kinnipidamisel ja vastava atsetüültselluloosi valikul saadakse eelkirjeldatud viisil väga ühtlaste oma-



Joon. 7. Kuivketrusmenetlus atsetaattehissiidi tootmiseks P. A. Kochi järgi.

dustega atsetaattehissiid, mis peale ketrust on otsekohe kasutatav. Atsetaatkiud ei vaja mingisugust järelkäsitlust.

Peale siin vaadeldud kuivketrusmenetluse on veel võimalik atsetaattehiskiude saada ka märgketrusmenetlusel, millisel juhul lahustit saab pesemise teel aegamööda eraldada. Atsetaattsellvilla tootmine toimub täiesti analoogiliselt atsetaattehissiidi tootmisega. Ketrusprotsessi lõppedes, nagu see toimus viskoos- ja vasktsellvilla saamisel, koondatakse lõputa kiud kokku kiudude

kaabliks, mis lõikamismasinas lõigatakse vajaliku pikkusega staapelkiuks.

Nagu juba mainitud, omab atsetaattehiskiud võrreldes teiste tselluloos-tehiskiududega erinevaid omadusi. Ta sarnaneb läike poolest väga loodusliku siidiga, käega katsumisel tundub ta siidina. Atsetaatkiu ristlõikepind on tugevasti sakiline ja tema kiu pind on viirutatud. Need mainitud omadused on tingitud kiu tekkimisel aeglasest lahusti aurumisest ning kiudude aeglasest tardumisest (koaguleerimisel). Ka atsetaatkiudusid valmistatakse mitmesugustes kiu läbimõõtudes ja üksikkiu arvudes.

Oma mehaaniliste omaduste — nagu tõmbetugevuse ja venitavuse poolest atsetaatkiu juures esineb iseärasusi (vt. tabel 20). Tugevusomadused on veidi madalamad kui viskoos- ja vasktehiskiudude juures, see-eest omab kõrget märgtugevust, mis on 60—70% tema kuivtugevusest. Siit selgub, et tema tursumis- (pundumis-) omadused on teised, tema veeimavusvõime on 65% relatiivse õhuniiskuse juures ainult 6%. See iseärasus väljendub ka kiu värvitavuses. Atsetaatkiule kui tselluloosiestrile on iseloomulik see, et ta lahustub mitmesugustes tehnilisteks otstarveteks kasutatavates lahustites, nagu atsetoonis, atsetooni ja alkoholi segus. Tal on veel teine estrile iseloomulik omadus — seebistatavus, kusjuures kuumade leeliste, näit. pesuvedelike tõttu eralduvad estri molekulist äädikhapperühmad. Mainitud omaduse tõttu muutuvad kiud matiks, mida tuleb nendest kiududest valmistatud toodete pesemisel silmas pidada.

Atsetaatkiu tootmisel tekkivaid mitmesuguseid jäätmeid, nagu atsetüültselluloosi atsetoonis lahustuvaid jäätmeid saab tootmisprotsessis täielikult ära kasutada, ilma et seejuures tekiks tselluloosiestri polümerisatsiooni astme vähenemist. Viimast ei saa öelda aga mitmesuguste teiste keemiliste kiudude ketruse puhul. Kiu tootmise majandusliku efektiivsuse tagamiseks on suur tähtsus äädikhappe ja atsetooni regenereerimisel.

Triatsetaatkiud. Viimasel ajal on hakatud ka triatsetaatkiude tootma. Triatsetaatkiud imavad veel vähem niiskust kui $2^1/_2$-atsetaatkiud, selletõttu on nad sobivad kaabli isolatsioonimaterjalidena. Nad pole atsetoonis lahustuvad.

Fortisaan. Fortisaankiud on märgketrusmenetlusel kedratud, venitatud ja sügavamalt ära seebistatud atsetaatkiud kõrgete tugevusomadustega. Tema tugevus kuivas olekus on 63 km (katkemiskilomeetrit), märjas olekus 54 km. Fortisaankiule iseloomulikuks on väike venivus katkemisel, umbes 6,5% kuivas olekus, mille pärast tema kasutamine autokordiks pole otstarbekohane. Seda kiudainet võib kasutada, näiteks lõputa pikkusega niitidest valmistatud kanga kujul, mitmesuguste aerostaatide katmiseks ning eri tüüpi õmblusniitide valmistamiseks. Atsetüülrühmade vähenemise tõttu tõuseb kiu risttugevus. Fortisaankiud on atsetaat- kui ka harilike tselluloosvärvainetega värvitavad.

II. VALKTEHISKIUD

Keemilistest tekstiilkiududest — tehislike tsellulooside baasil toodetud ning täissünteetiliste kiudainete kõrval — väärivad suurt tähelepanu tekstiilitööstuses tehislikud valk-tekstiilkiudained.

Analoogiliselt tehislike tsellulooskiudainete (viskoos-, atsetaat-, vaskoksüüdammoniaakkiud) tootmisele viia valkained üle lahusesse ning sellest lahusest kedrata tehislikke kiudaineid on juba pikemat aega ahvatlenud teadlasi ja tehnikuid sarnaste kiudainete loomisele.

Teatavasti omavad valkkiudained nagu loomkiudainedki (villad, karvad) häid soojus-isolatsiooni omadusi ja on villa värvidega hästi värvitavad, villaga segatult on nad tekstiiltehniliselt kui ka värvimis-viimistlustehniliselt hästi töödeldavad. Loomulikult on tehislikud valk-kiudained ka üksikult võttes oma suurepärase pehme haarde ja soojuspidavuse poolest kõrgelt hinnatud. Valk-kiudained omavad villa ees paremust selles, et neist valmistatud esemeid võivad otse ihul kanda ka need inimesed, kes villa suhtes on tundlikud.

Toorainetena tehislike valk-kiudainete valmistamisel tulevad kõne alla mitmesugused valgud, nagu piima kaseiin, maapähkli, maisi (tseiin), puuvilla seemnete ja kala valgud, siis loodusliku siidi, villa, želatiini ja muud valke sisaldavad jäätmed.

Tänapäeval tuntakse maailmaturul järgmisi tähtsamaid tehisvalkkiude:

kaseiinkiud: lanital, tiolan, aralac, fibrolane, lactofil, casein fibre, casolane, caslen

maapähklikiud: ardil, sarelon

maisikiud: vicara

sojaoakiud: silcool.

Neist loetletud kiududest vanimad on kaseiinkiud. Kaseiinist kiudude tootmise alused rajas saksa apteeker dr. Todtenhaupt juba 1904. a. Sellest ajast on pärit ka vastav patent. Esialgu valmistatud kiudude mehaaniline tugevus jättis veel tublisti soovida, mistõttu nad ei omanud veel tehnilist tähtsust.

Ulatuslikumalt hakati kaseiinkiudu tööstuslikult tootma 1935. a. Itaalias, hiljem hakati kaseiinkiudu tootma Saksamaal jm., viimasel ajal ka Ameerika Ühendriikides. See osutus võimalikuks itaallase A. Ferretti uurimistööde põhjal, kes selle probleemi lahendamisega hakkas tegelema 1924. a.

Kaseiinkiudude valmistamine põhineb järgmisele protsessile: kaseiin sadestatakse kooritud piimast hapete ehk laabfermendi toimel parakaseiinina välja, järgnevalt pressitakse ja kuivatatakse.

Kuiv kaseiin lahustatakse lahjas naatriumhüdroksüüdi lahuses, mille järel lahust lastakse valmida, kusjuures toimub ketruslahuse viskoossuse tõus. Ketruslahus sisaldab 16—20% kaseiini, 0,5—1% naatriumhüdroksüüdi. Ketruslahuse roiskumise vältimiseks lisatakse talle juurde püridiini, elavhõbeatsetaati või mõnda muud antiseptilist vahendit.

Selliselt saadud ketruslahus (casinose) surutakse läbi peente düüside koaguleerivalt toimivatesse happelistesse sadestusvannidesse. Soolalahust sisaldavas vannis toimub tursunud kiu kokkutõmbumine, edasi toimub venitusprotsess alumiiniumsulfaadi lahuses, millele järgneb kõvendamisprotsess (kondensatsioon, ka „parkimine"). Seda kõvendamise protsessi teostatakse formaliiniga kaheastmeliselt peale seda, kui kiud on kokku tõmbunud.

Algul hoitakse kiude 8—12 tundi 30°C juures formaliini vannis, seejärel tõstetakse vanni temperatuur 70°C ning hoitakse seda 7—8 tundi. Kiudude käsitamisel formaldehüüdiga seotakse kaseiini molekulide funktsionaalsed rühmad, mille tõttu kiumaterjali tugevusomadused kui ka püsivus vee suhtes tõusevad. Formaldehüüd ei reageeri mitte ainult kaseiini molekuli amiinorühmade ja olemasolevate happeamiidrühmadega, vaid ka teiste keemiliste rühmadega. Kuna mitmed reaktsioonid toimuvad erinevate reaktsiooni temperatuuride juures, siis tuleb formaldehüüdiga käsitlust teostada kahes erinevate temperatuuridega faasis.

Samuti on vajalikuks osutunud täiendav kaseiinkiudude atsetüleerimine ja ka nitrit-jää-äädikaga desamineerimine hüdrolüüsipüsivuse tõstmiseks.

Kaseiinkiud võrreldunа villakiududega on hapete suhtes tundlikumad, kuna happe toimel sillaliikmed molekulis lõhutakse hüdrolüütiliselt. Leelislahuste suhtes on kaseiinkiudude vastupidavus veidi suurem kui villakiul, kuid lahjades leelislahustes on nad keemistemperatuuril täielikult lahustuvad.

Kaseiinkiud, nagu teisedki valk-kiudained, omavad head, tüüpilist soojusisolatsioonivõimet ja segus villaga on nad hästi vildistatavad. Selleks otstarbeks ta on laialdaselt kasutatav kvaliteetse peenkübaravildi tootmiseks.

Puhas kaseiin on fermentide (trüpsiin ja pepsiin) poolt lagundatav (seeditav), mida ei saa aga öelda formaldehüüdiga käsita-

TARTU ÜLIKOOLI RAAMATUKOGU

tud kaseiinkiu kohta. Viimased peale hapetega käsitust muutuvad jällegi fermentide poolt lagundatavaiks.

Kaseiinkiu põhilisteks puudusteks on see, et tema valmistamiseks vajatakse toorainena piima, mis on toiduaine, ning kiu suhteliselt madalad füüsikalis-mehaanilised omadused.

Maapähkli valkudest kiudaineid hakati valmistama 1951. a. Inglismaal, aastatoodanguga umbes neli tuhat tonni. Maapähkli valkkiudude a r d i l valmistamiseks ekstraheeritakse maapähkli õlist vabastatud presskook lahjendatud (0,1—0,2%) soodalahusega, millisel teel eraldatakse leelises lahustuvad valkained. Happe lisandamisel sadestatakse leeliselisest lahusest valkained välja, mida peale pesemist ning kuivatamist lahustatakse lahjendatud naatriumhüdroksüüdi lahuses, ning siis ongi ketruslahus valmis. Ketruslahus sisaldab 20—30% valku ja 0,5% naatriumhüdroksüüdi. Valminud, filtritud ja õhust vabastatud ketruslahus kedratakse 1% väävelhappe lahusest kiuks. Kõvendamine toimub jällegi formaldehüüdi toimel.

Analoogiliselt valmistatakse sojaoa valkudest s i l k o o l k i u d e.

Maisi valkudest kiude hakati tööstuslikult tootma 1948. aastast alates. Tseiinkiudude v i c a r a valmistamiseks kasutatakse maisitärklise saamiseks kasutatavat maisijahu, mida ekstraheeritakse iso-propüülalkoholi vesilahusega. Maisijahu sisaldab kuni 35% tseiini (valkaine). Lahusest isoleeritud tseiin lahustatakse lahjendatud naatriumhüdroksüüdi lahuses. Ketruslahus sisaldab 13% tseiini, 0,3—0,4% NaOH, 0,5% formaldehüüdi ja 1,5% kusiainet (karbamiidi). Valminud, hästi filtreeritud ning õhust vabastatud ketruslahus surutakse läbi düüside lahjendatud väävelhapet, äädikhapet ja tsinksulfaati sisaldavasse sadestusvanni. Kõvendamine toimub jällegi formaldehüüdiga nagu eelmistegi valkkiudainete juures. Täiendavalt venitatakse kiude veel sooja vee vannis 200—300% (2—3-kordseks pikkuseks).

Mitmesugustes valkainetes leidub amiinohappeid vahelduvates hulkades, nagu selgub tabelist 8. Valkainete lahutamist üksikuteks amiinohapeteks võib teostada hapete ja alustega hüdrolüütilisel või fermentidega ensümaatilisel teel. Olgu märgitud veel, et amiinohapete segude eraldamine ja üksikute komponentide tajutavus pole lihtne, teostatav on see vaid amiinohapete estrite fraktsioneerival destillatsioonil või kromatograafiliste meetoditega (paberkromatograafia jm. abil).

Enamiku valkkehade elementaarne koostis on enam-vähem ühtlane ja kõigub ainult kitsastes piirides. Elementaaranalüüsi järgi on

50 —55% süsinikku
21 —24% hapnikku
15 —18% lämmastikku

0,6— 0,8% fosforit (kaseiinis)
6,5— 7,3% vesinikku
0 — 4% väävlit

Tabel 8

Mitmesuguste valkainete koostisest

	Villa keratiin %	Piima kaseiin %	Maapähkli proteiin %	Siidi fibroiin
Glükokoll	6,5	1,9	4,1	43,8
Alaniin	4,1	1,5	4,1	26,4
Valiin	4,8	7,2	4,8	3,2
Leutsiin ja tema isomeerid	11,3	9,35	8,0	2,5
Asparagiinhape	6,6	6,7	5,2	2,0
Glutamiinhape	14,1	15,55	16,7	2,03
Oksüglutamiinhape	—	3,81	—	—
Arginiin	10,3	2,50	13,5	1,0
Lüsiin	2,7	1,5	5,0	0,9
Histidiin	0,7	5,9	1,9	0,6
Proliin	6,8	10,5	5,3	1,0
Trüptofaan	1,8	0,7	0,7	—
Fenüülalaniin	3,8	3,2	2,6	1,5
Türosiin	4,7	4,5	5,7	13,2
Seriin	10,3	0,5	5,2	1,8
Treoniin	6,4	4,5	2,6	1,5
Tsüstiin	11,9	0,23	1,5	—
Metioniin	0,7	3,50	0,7	—
Laktioniin	0,5	—	—	—

Eelnevast nähtub, et kuigi valkainete elementaarkoostises ei ole kuigi suuri kõikumisi, esinevad suured lahkuminekud valkkehade amiinohappelises keemilises koostises.

Villakiu keemiline koostis, nagu näeme, on peaaegu identne sarvnaha, küünte, kapjade ja sõrgade keemilise koostisega.

Nii koosneb P. Unna ja L. Golodetzi järgi loomakarvade (ka villa) pealiskiht (soomused) keratiin A-st ja koorerakud (fibrillid) keratiin C-st. Keratiinidest on teada, et nad kuuluvad proteiidide rühma, milledele ei avalda happed toimet, samuti on nad ensüümide pepsiini ja trüpsiini suhtes vastupidavad, erinevalt paljudest valkainetest, mis on ensüümide poolt lagundatavad. Ka kaseiin on viimati mainitud ensüümide poolt lagundatav.

Tehislike valkkiudainete omadusi. Tehislike valkkiudainete füüsikalis-mehaanilised omadused jäävad tunduvalt maha teiste keemiliste kiudainete omadustest. Tehislike valkkiudainete katkemispikkus on 9—13 kilomeetrit. Eriti madalaks osutuvad aga kiudude katkemispikkused märjas olekus, mis ei ületa 3,5—4 km. Kiudude täiendavate käsitluste tõttu on võimalik kiu märgtugevust tõsta kuni 50% kuivas olekus.

Mainitud asjaolud vähendavad tunduvalt tehislike valkkiudainete kasutusalasid.

Tehislikud valkkiudained on tundlikud ka kuuma vee suhtes. Kuuma veega käsitlemisel tõmbuvad kiud kokku, samuti vähenevad ka kiudude mehaanilised omadused.

Tehislikud valkkiudained omavad suurepäraseid soojusisolatsioonilisi omadusi ja elastsusomadusi. Veeimavuse poolest on nad väga sarnased villa ja siidiga. Esitatud omadused määravad ka tehislike valkkiudainete kasutusalad. Tehislike valkkiudainete erikaalud 1,25—1,30 on tselluloosikiudainete erikaalust väiksemad.

Tehislikke valkkiudaineid saab väga hästi värvida villa ja siidi värvainetega. Kuna tehislikud valkkiudained pole temperatuuri suhtes kuigi püsivad, siis tuleb värvimisprotsesse teostada märksa madalamate temperatuuride juures kui looduslike valkkiudainete värvimisel.

II a. ALGINAATTEHISSIID

Esmakordselt kirjeldas L. Sarason 1912. aastal algiinist kiudude ketramist. Kedratakse leelisalginaatide vesilahuseid, kusjuures sadestusvannide lahused on neutraalsed või vesiniksulfaatide lahused. Eriti laialdaselt on alginaatlõngade valmistamist uurinud jaapanlane Tadashi Godha, kes merivetikatest vaskoksüüdammoniaagiga käsitamisel eraldas algiini. Sel teel saadud ketruslahusest ja furfurooli, väävelhapet, alkoholi ja formaldehüüdi sisaldavast ketrusvannist kedrati kiud, mida hiljem veel täiendavalt käsitleti. Algiinkiude hakati tööstuslikult tootma 1939. a. Jaapanis, hiljem Inglismaal ja Ameerikas.

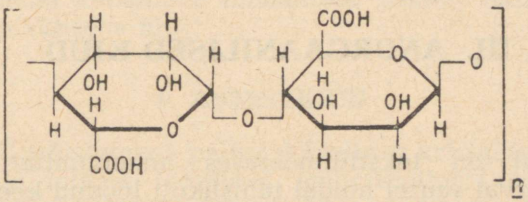
Merivetikatest, eriti pruunvetikatest (phaeophycee) naatriumkarbonaadi lahusega ekstraheerimisel ja järgneval soolhappega väljasadestamisel saadakse kiuline koagulaat — algiinhape ehk polümannuroonhape. Mitmesugused vetikad, olenevalt aastaajast, sisaldavad 15—40% algiinhapet. Algiinhappe keemiline struktuur, mida tema avastaja Stanford (1883. a.) nimetas juba vetika tselluloosiks („algic cellulose"), omab suurt sarnasust tselluloosi struktuuriga.

Algiinhape annab leelistega reageerimisel vastavalt naatrium-, kaalium-, ammoonium- ja magneesiumalginaate.

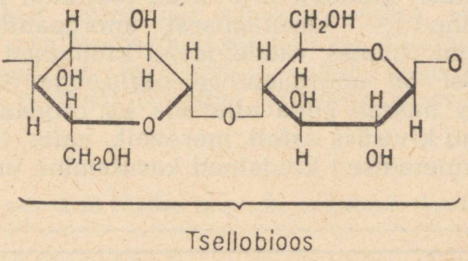
Kiu tootmine. Algiinhape lahustatakse naatriumkarbonaadis. Saadud naatriumalginaatlahus (8 kuni 9%) kedratakse märgketrusmenetlusel. Ketrusvannis on lahjendatud väävelhape, mis on naatriumsulfaadiga küllastatud. Koaguleeritud kiud kujutab endast lahustumatut algiinhapet. Niitide säilitamiskindluse tõstmiseks soovitatakse ketrusvannis kasutada kaltsiumkloriidi ja lahjendatud soolhappe lahust. Koaguleeritud niit on kaltsiumalgi-

naat. Ketrusvannis soovitatakse kasutada oliivõli ja mõne sobiva aine lisandamist, et vältida kiudude kokkukleepumist ja et saada pehmeid kiudusid.

Alginaatkiudude käsitlemisel karbamiid-formaldehüüdiga tõstetakse kiudude pesukindlust. Kiu tugevuse tõstmiseks märjas olekus kasutatakse želatiiniga immutamist ja formaldehüüdiga kõvendamist.



Algiinhape $(C_6H_8O_6)_n$ = polümeerne d-mannuroonhape
Võrdluseks: tselluloos $(C_6H_{10}O_5)_n$



Tsellobioos

Omadused. Erikaal 1,779 g/cm^3. Veeimavus 63,8% relatiivse õhuniiskuse juures 20,4%. Kiu kvaliteediarv on normaalse niiskuse juures 1,14 g/den. Alginaatkiud ei põle, esineb järelhõõgumine (jääk — tuhaskelett). Kiud lahustuvad lahjades leeliselistes lahustes. Väävelhappega lühiaegselt toimides ei ilmne mingit muutust, kuumalt toimides kiud lahustuvad.

Kasutusalad. Kasutatakse peamiselt abikiududena, mida lahustamise teel valmistootest kõrvaldatakse, näiteks kudumisel efektmustrite saamiseks ja trükkimisel. Alginaattehissiidi väljalahustamiseks on mõõduandvaks valmistoote pinnale ligipääsetavus, leeliselahuse kontsentratsioon ja temperatuur.

III. ANORGAANILISED KIUD

Tänapäeval on tekstiilitööstuses ammutuntud looduslike kiudainete kõrval suurel hulgal tehislikult loodud keemilisi kiudaineid. Tuntud tekstiili eriteadlase Matthews-Mauersbergeri hinnangute kohaselt on kokku üle tuhande kasutatava kiudaine. Siia hulka on arvatud ka arvuliselt väike hulk looduslikke ja tehislikke anorgaanilisi kiudaineid. Siin on loobutud mõiste — mineraalsed kiudained — kasutamisest, anorgaaniliste kiudainete kasuks, sest siin rühmas vaadeldavad kiudained oma keemilise koostise poolest on anorgaanilise päritoluga. Sõna *mineraalne* laiemas mõttes haarab enda alla aga ka orgaanilise päritoluga mineraale, nagu kivisüsi, asfalt, merevaik, nafta, turvas jm., mille tõttu mõiste mineraalsed kiudained kasutamine on ekslik.

Tabel 9

Kiudainete rühm	Kiudaine		Valmistamise vorm
		I. Looduslik kiud	
Mineraalne kiudaine	Asbest	Kedratavad kristalliinse loomusega kiud, esinevad serpentiinis (serpentiin — krüsotiil-asbest) ja sarvläigus	
		II. Tehiskiud	Tehissiid
Anorgaanilised tehiskiud	Klaas	Klaasisulatisest düüstõmbe, düüspuhumise või klaaspulkadest tõmbamisel saadud peened kiud	(lõputa pikk niit) kiud
	Räbu (šlakk)	Vedelatest metallurgilistest räbudest (kõrgahjude räbud) puhutud kiud	kiud
	Kivim	Looduslike settekivimite sulatistest valmistatud kiud	kiud
	Metall	Metallidest tõmmatud ümmargused või lamedaks surutud traadid	traadid kiud

Käesolevas peatükis vaadeldakse puhtkeemiliste anorgaaniliste kiudainete — klaas-, räbu(šlakk)-, kivimkiudainete ja metallniitide kõrval ka looduslikku anorgaanilist kiudainet asbesti.

Anorgaaniliste kiudainete liigituse kohta annab ülevaate tabel 9.

Anorgaaniliste kiudainete juures kasutatud termin *siid* on identne (sarnane) keemiliste kiudainete juures tuntud tehissiidiga (lõputa pikkusega niit).

1. ASBESTKIUD

Asbesti all mõistetakse paljusid kiuliselt kristallunud silikaatseid mineraale, millest tehnilisel ümbertöötlusel saadakse erineva pikkusega kiudusid. Asbesti iseloomulikuks tunnuseks on kiuline olek, mis on teatavas vastuolus pulbriliste mineraalide juures kasutatava mõistega „asbestjahu", millede keemiline koostis on sama mis kiulistelgi asbestidel.

Mineraloogiliselt kujutavad asbestid endast mitmesuguseid serpentiinide ja sarvläigete modifikatsioone. Üksikud asbesti liigid erinevad üksteisest struktuuri, koostise, keemiliste ja füüsikaliste omaduste poolest. Tehnilist tähtsust omavad tabelis 10 toodud asbestid.

Tabel 10

Tehniliselt tähtsate asbestide liigitus ja nende struktuurvalemid W. Nolli järgi

Asbesti liik	Struktuurvalem
I. Serpentiinasbest Krüsotiil	$Mg_3(OH)_4\ Si_2O_5$
II. Amfibool- (sarvläik) asbestid	
1. Leelisevabad või leelisevaesed amfiboolasbestid	
a) lubjavaba antofülliit amosiit	$(Mg, Fe^{2+})_7(OH)_2\ [Si_8O_{22}]$ $(Fe_2^{+}, MgAl)_7(OH)_2\ [(SiAl)_8O_{22}]$
b) lupjasisaldav tremoliit aktinoliit	$Ca_2(Mg,Fe)_5(OH,F)_2\ [Si_8O_{22}]$ $(Ca,Na)_2(Fe,Mg,Al)_5(OH,F)_2\ [(SiAl)_8O_{22}]$
2. Leelistsisaldavad amfiboolasbestid	
kroküdoliit	$Na_2(Fe^{2+},Mg)_3Fe_2^{3+}(OH)_2\ [Si_8O_{22}]$

Tekstiilitööstuse seisukohalt omavad tähtsust ainult teatud krüsotiilid, kroküdoliidid ja amosiidid, millede head füüsikalised omadused (tugevus, painduvus) vastavad tekstiilkiudainete suhtes püstitatud nõuetele. Praktikas kasutatava nimetuse asbestkiu

all ei mõisteta mitte üksikut, praktiliselt mitteesinevat asbesti kiudu, vaid selle all mõistetakse tehniliselt kasutatavat asbestkiudude kimpu, mis koosneb väga paljudest üksikkiududest.

Asbest oli ammugi tuntud ja kasutusel vanas Kreekas ja Roomas ning Hiinas. Sõna asbest tuletub kreeka k. *asbestinon* — mittepõlev.

Serpentiinasbesti tähistav nimetus krüsotiil on pärit kreeka keelest (kreeka k. *chrysos* — kuld, *tilos* — kiud). Seda asbesti liiki toodetakse peamiselt Nõukogude Liidus, Kanadas ja Lõuna-Aafrikas. Need krüsotiil-asbestikiud on enamikus pehmed, peened painduvad kiud, millised vajalikus pikkuses on hästi kedratavad.

Amosiidi (amfiboolasbesti modifikatsioon), mida leitakse seniajani ainult Transvaalis, nimetus on pärit Amosa kaevanduse nimetusest. Amosiiti kasutatakse peamiselt soojusisolatsiooniks ja happekindlate asbesttoodete ja jämeda asbestlõnga valmistamiseks.

Tremoliiti hakati esmakordselt tootma Itaalias Val Tremola leiukohas, millest ka tema nimetus on tuletatud. See sarvläike-asbest oligi esimene tööstuslikult toodetud ja tehnikas kasutatud asbesti liik. Raske tehnilise töödeldavuse poolest kedratakse teda koos paremini töödeldava krüsotiiliga.

Kroküdoliidi väliseks tunnuseks on tema sinine värvus (siniasbest). Teda toodetakse peamiselt Lõuna-Aafrika Liidus, Austraalias ja Hiinas. Kroküdoliit on kedratav ja püsiv agressiivsete ainete toimel.

Asbest ei kujuta endast looduses primaarselt esinevat mineraali, vaid ta on tekkinud mitmesuguste silikaatsete mineraalide muundumisprotsessil miljonite aastate vältel mitmesuguste tegurite, nagu rõhu ja temperatuuri muutusel, vee füüsikalis-keemiliste toimete, kristallisatsiooni protsesside jm. toimel.

Nagu vanadest ürikutest on selgunud, valmistati asbestist vanas Hiinas ja Egiptuses rätikuid ja matte. Ka vanad kreeklased tundsid asbesti kui tekstiiltoorainet. Nii kirjeldab Plinius (vanem, 23 kuni 79 m. a. j.) teoses „Naturalis historia" asbestist valmistatud kangast. Samuti kasutati asbesti vanades templites „igaveste lampide" tahtidena, mida on ka hilisemad väljakaevamised tõestanud. Juba Plinius kirjeldab asbestkangaste puhastamist tules. Nii oli siis asbest väga ammu tuntud tekstiiltooraine. Sellest ajast kuni eelmise sajandini oli asbest salapärase päritoluga harulduseks, millesse suhtuti ebauskliku aukartusega.

Asbesti saamist ja töötlemist kirjeldab esimesena tuntud meresõitja ja maadeuurija Marco Polo (1254—1323). Oma reisidel nägi ta tatarlaste juures asbestkangaid ja sai õige ettekujutuse kiudude mineraalsest iseloomust ja töötlemisest. Marco Polo reisikirjelduses toodud aruanne tatarlaste asbestkiudude töötlemise menetlusest mõjutas nähtavasti käesoleva sajandi algul

Itaalias tuntud asbesti töötlemise menetlust, igal juhul mainitakse väga suurt sarnasust mõlema meetodi puhul.

Hiljem on täpselt kirjeldatud asbesti Londoni Kuningliku Seltsi teadetes, kust selgub, et keegi Londoni kaupmees Waite olevat Kuningliku Seltsi koosolekul demonstreerinud mittepõlevat kangast. Mainitud kangas oli saadud ühelt Hiina provintsi mandariinilt.

Venemaal oli Uraali asbesti avastajaks talupoeg Sofron Sogra, kelle avastus kuulub 18. sajandi algusesse.

Kohe peale Uraali asbesti avastamist alustati selle tootmist Nikita Demidovi poolt ning juba Peeter Suure ajal lasti käiku esimene vabrik, milline hakkas tootma asbesttooteid. Selles vabrikus toodeti aastakümneid „Nevjansko" menetlusel kangaid, sokke, kindaid ja taskuid. Ettevõte lõpetas oma tegevuse peale viiekümne- või kuuekümne-aastast töötamist toodete vähese mineku ja transpordiraskuste tõttu. Mittepõlevate anorgaaniliste kiudainete tootmise ajaloos kuulub mainitud vabrikule küllaltki austav koht.

Tänapäeva asbestitööstuse algeid võib leida Itaaliast, kus XIX sajandi algul Valtellinost pärinev aadlik teostas tulemusrikkaid katseid asbestist niidi (lõnga), silmkoe- ja kudumistoodete, paberi ja tuletõrjujatele asbestriietuse valmistamiseks. Ulatuslikult hakati Itaalias asbesti ümber töötlema eelmise sajandi teisel poolel.

Teistest asbestitööstuse algetest võib mainida Kanadat, kus 1850. aastal avastati suuri asbesti leiukohti. On andmeid, et asbest oli juba palju varem tuntud Kanadas elunevaile indiaanlastele, kes oskasid käsitööndusliikult asbesti kedrata ja kududa. Nii kirjeldab Benjamin Franklin oma autobiograafias asbest-rahakotti, mille ta olevat omandanud oma Põhja-Ameerika reisidel. Kanada asbestitööstuses toodeti 1878. a. juba 50 tonni asbesti. Suurte ja heakvaliteediliste asbesti leiukohtade avastamine Kanadas lõi eeldused selle tööstusharu tormiliseks arenguks. Peagi laienesid ka oskused ja kogemused asbesti töötlemise alal. Kui algul osati töödelda ja kasutada ainult pikakiulisi asbestkiude, siis peagi leiti võimalusi ka lühikiudude ja igasuguste asbestitööstuse jäätmete — peene asbestipuru kasutamiseks, mis märgatavalt tõstis kaevandamise majanduslikku olukorda.

Asbesti tootmine ja töötlemine. Asbesti tootmise majanduslik tasuvus oleneb suurel määral toorasbesti sisaldusest kivimis. Üldiselt peetakse asbesti tootmise protsessi tasuvaks, kui kivimis toorasbesti sisaldus on vähemalt 5%. Peale selle on teisteks olulisteks teguriteks veel asbesti leiukoha geograafiline asend (transpordi võimalus), asbestkiudude omadused jm., mis omavad otsustavat tähtsust ühest või teisest leiukohast pärineva asbesti tööstuslikule tootmisele. Asbesti tootmise seisukohalt tähtsamates leiukohtades on asbesti sisaldus kivimeis järgnev: Nõukogude

Liidus ja Küprosel 5 kuni 10%, Kanadas 3 kuni 12% ja Rodeesias 15%.

Asbesti sisaldavate kivimite kaevandamine toimub enamikus lahtistes kaevandustes, mis vägagi meenutavad tavalisi kivimurdusid. Viimasel ajal, eriti Kanadas ja Ameerika Ühendriikides (Arizona), kaevandatakse asbesti sisaldavaid kivimeid maa-alustes kaevandustes. Kaevandamisel kasutatakse samu masinaid (puurimis-, õhkimis-, laadimis- ja transportmasinaid), millega kaevandatakse metallide maake.

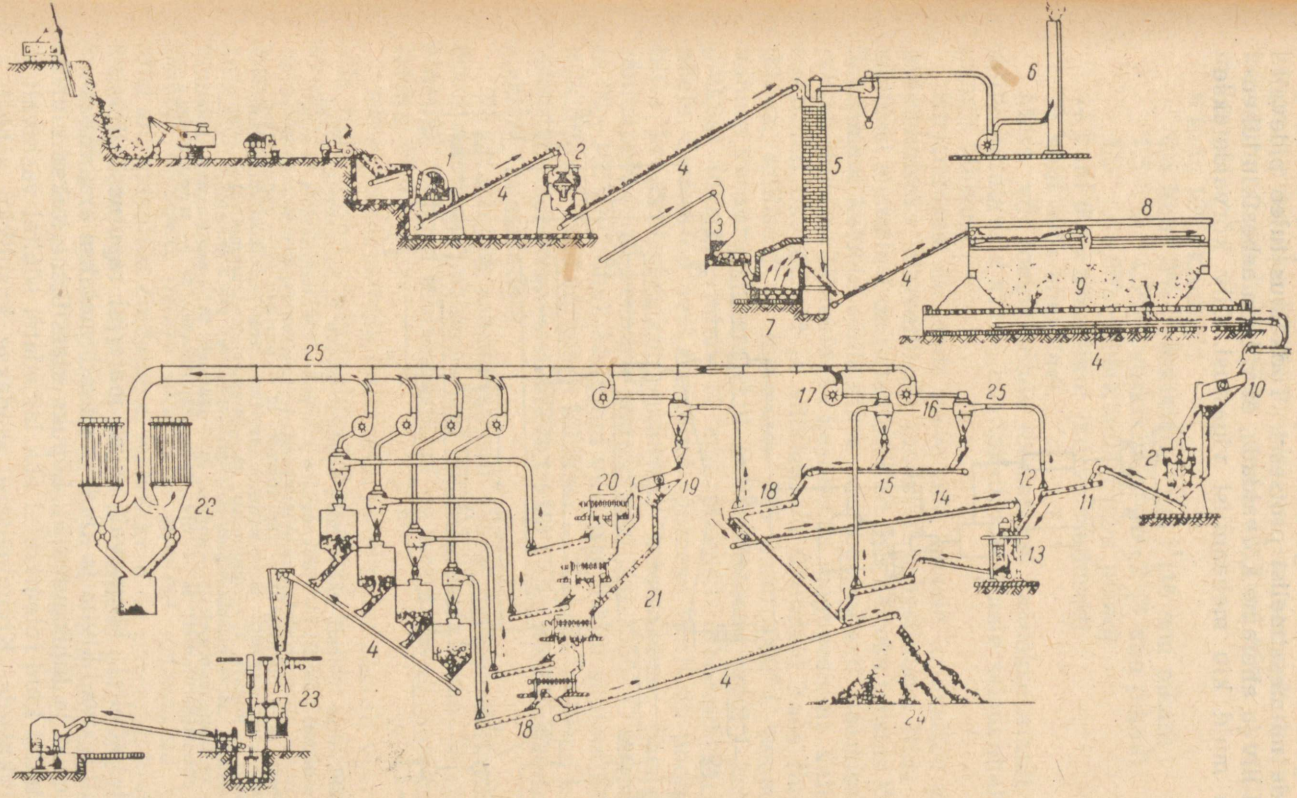
Olenemata kaevandamisviisist välditakse äärmise hoolikusega puidu kasutamist kaevandusehituste ja transportseadmete juures. Eeskätt käib see tekstiilitööstuses kasutamisele mineva asbestkiudude tootmise kohta. Asbestiga juhuslikult kaasaminevad puidutükikesed võivad vigastada tekstiilimasinaid.

Kivimite suhteliselt väikese asbesti sisalduse tõttu on eriliselt kaaluv osatähtsus rikastusprotsessidel. Rikastusmenetlusel pannakse eriti suurt rõhku sellele, et kiud ei kannataks mehaanilisi vigastusi ja et kiudusid saaks maksimaalsel hulgal kätte. Rikastusmenetluste valikul peetakse eeskätt silmas kiudude pikkust ja nende kvaliteeti, millisel määral on asbest seotud kivimiga ja missuguste kiududega on tegemist (risti-, piki- ja tompkiud). Alljärgnevalt kirjeldatav asbesti tootmise menetlus on kasutatav suuremates asbesti tootvates ettevõtetes (eriti Kanadas).

Väärtuslikumaid asbestkiu sorte saadakse kivimitüki käsitsi töötlemisel, kusjuures haamriga tagumisel kõrvaldatakse kivim. Selliseid asbestkiudusid turustatakse sorteerimatult („run-of-mine-crude") või sorteeritakse neid käsitsi (esimese sordi (crude I) kiudude pikkus üle 19 mm, teise sordi (crude II) kiudude pikkus 9,5—19 mm).

Lamedatel raputussõeltel (aukude avad on vastavalt 9,5 ja 4,75 mm) kõrvaldatakse peened tükid, mis lisatakse jahvatamisele minevale massile juurde. Siin mainitud esimese ja teise sordi kiud sisaldavad 5 kuni 20% kivimiterakesi, tolmu ja lühikiudusid, millised kõrvaldatakse järgneval töötlemisel. Kogu kaevandamisel saadud kivimi-asbestimass suunatakse veskitesse, kus mehaanilisel rikastusprotsessil asbest eraldatakse aherainest (= kivimist), seejuures asbest kiustatakse (muudetakse kiuliseks). Pikikiulise asbesti puhul suunatakse asbest ilma eelneva käsitsi töötluseta veskisse. Risti- ja pikikiu veskites rikastamisel pole olulist erinevust.

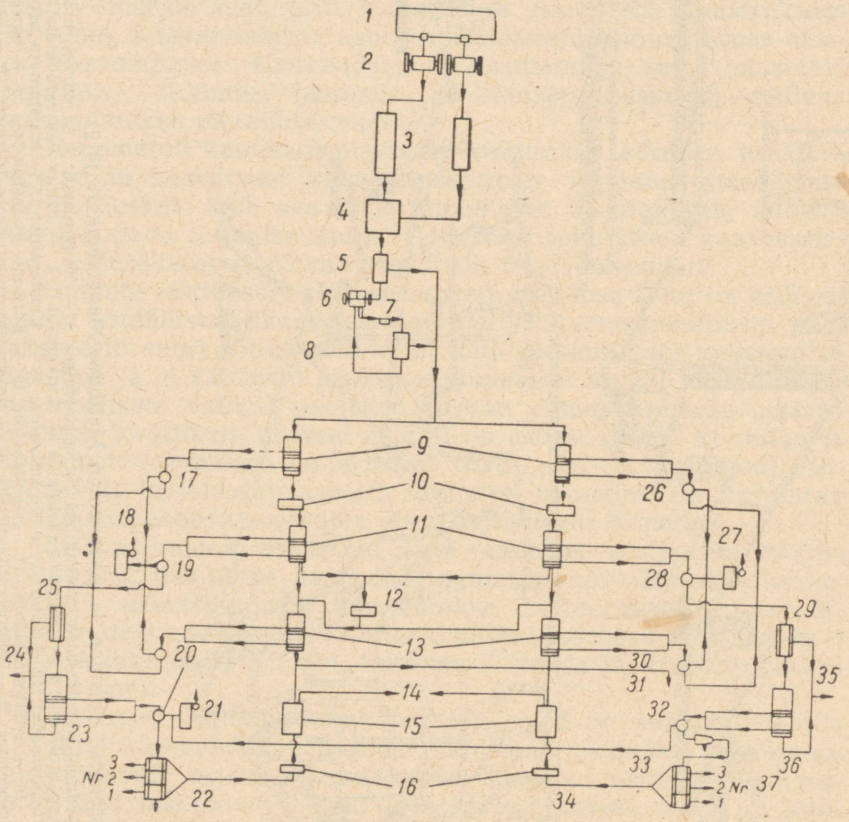
Kivimi eelpeenendamiseks, kiudude vabastamiseks kivimist ning kiudude vabastamiseks üksteisest kasutatakse lõug- ja vurrpurusteid. Seejärel kuivatatakse jämedalt peenendatud materjal. Täiendav peenendamine järgneb peenvurrpurustites, haamerveskites, tsükloon-vertikaal avajates (2000 kuni 2200 pööret minutis üksteise vastu jooksvat tiivikkruvi) ehk nn. „jumbus" (erilised löökvasaratega õlad, mis kinnitatud 450 pööret minutis tegevale



Joon. 8. Veskiasbesti saamine ja rikastamine Matthews-Mauersbergeri järgi.

Asbestkiud eraldatakse kivimist korduval purustamisel, sõelumisel ja äraimemisel. 1 — lõugpurusti; 2 — vurrpurusti; 3 — söepunker; 4 — transportlint; 5 — vertikaalkuivati; 6 — imemisseadeldis; 7 — kuivatusahi; 8 — liikuv heiteseadeldis; 9 — kuivmahuti; 10 — vibratsioonisõel; 11 — raputussõel; 12 — asbestkiudude imemine; 13 — kiustamine; 14 — kiustamata asbesti tagasijooks; 15 — kiudude kontsentraat; 16 — tsükloneraldaja; 17 — ekshaustor; 18 — kiudude puhastussõel; 19 — sorteerimissõel; 20 — sorteerija; 21 — kiudude sorteerija; 22 — tolmueraldusfiltrid; 23 — kottimismasinad; 24 — jäätmed; 25 — õhukanal.

võllile). Tugevamini kivimiga seotud pikikiudude puhul on vajalik teostada mitmeastmelist protsessi. Töökäigus tuleb pidevalt eraldunud liiv ja aheraine kõrvaldada, et vältida asbestkiu lühendamist ja muid kiu mehaanilisi vigastusi. Liiv kõrvaldatakse



Joon. 9. Pikakiulise asbesti rikastamise seadme skeem F. Saueressigi järgi.
1 — tagavaramahuti (1000 t); 2 — lõugpurusti; 3 — pöörlev kuivatusahi; 4 — kuivmahuti (500 t); 5 — trummelsõel; 6 — lõugpurusti; 7 — elevaator; 8 — trummelsõel; 9 — raputusrest; 10 — purusti; 11 — raputusrest; 12 — purusti; 13 — raputusrest; 14 — liiv; 15 — raputusrest; 16 — kollergang; 17 — koguja; 18 — õhupuhur; 19 — koguja; 20 — koguja; 21 — õhupuhur; 22 — klasseerimistrummel; 23 — raputusrest; 24 — liiv; 25 — puhastustrummel; 26 — koguja; 27 — õhupuhur; 28 — koguja; 29 — puhastustrummel; 30 — koguja; 31 — jäätmed; 32 — koguja; 33 — jäätmed; 34 — puhastustrummel; 35 — liiv; 36 — raputussõel; 37 — trummelsõel.

vibreerivatel sõeltel. Järgnevalt satub materjal raputussõeltele, milledele kihistuvad kivim ja kiud, viimased imatakse ära, vabastatakse tolmust ja lühikiududest. Lõpuks klassifitseeritakse kivimist vabastatud kiud roteerivatel ehk lamedatel sõeltel vastavalt kiudude pikkustele. Kivimimassist saadakse kasulikku asbest-

materjali järgnevalt: käsitsi eraldamisel saadakse 0,3 kuni 1,2% kõrgeväärtuslikke kiude (crude) ja samaaegselt kõrvaldatakse kasutamatut produkti, jääb järele 40 kuni 99% „veskikivimit", milles on

6 kuni 12% kiudusid
- 0,5 kuni 2% „veskikiude" nr. 1 (16 mm pikad)
- 1,5 „ 4,5% „veskikiude" nr. 2 (9 mm pikad)
- 4,0 „ 8% paberkiude (6 mm pikad)

44 kuni 60% asbestikut (kõrvalsaadused)
30 kuni 40% aherainet.

Mass- või tompkiudude töötlemisel saadakse ainult lühikesi mittekedratavaid kiude, mis tekstiilkiudainete seisukohalt ei oma mingit tähtsust.

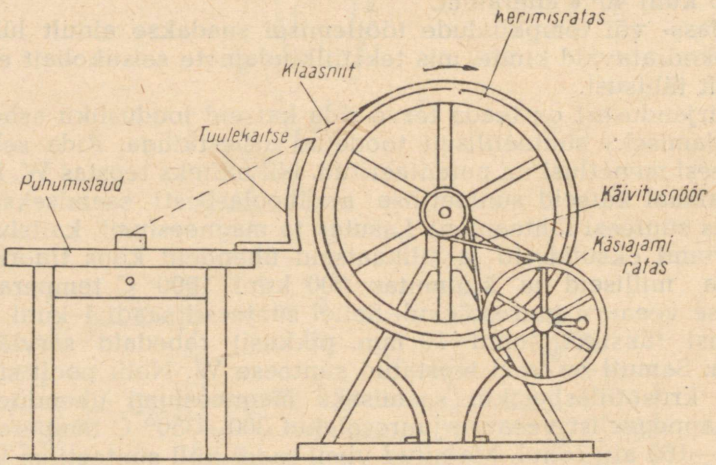
Kirjandusest on teada terve rida katseid loodusliku asbestkiu asendamiseks sünteetiliselt toodetud asbestkiuga. Rida selliseid sünteesi menetlusi on patenteeritud. Nii näiteks teostas W. Lüdke Saksamaal katseid sünteetilise amfiboolasbesti saamiseks, kusjuures sünteesi lähteainena kasutas ta magneesiumi, kaltsiumi ja naatriumi oksüüdseid ja silikaatseid ühendeid koos fluoriühenditega, milliseid ta kuumutas 900 kuni 1000° C temperatuuril vähese veeauru juuresolekul. Sellel sünteesil saadi 1 kuni 3 mm pikkusi (üksikul juhul 10 mm pikkusi) rabedaid sarvläikega nõelu. Samuti on veel teostatud sünteese W. Nolli poolt sünteetilise krüsotiilasbestkiu saamiseks magneesiumi ühenditest ja ränihappegeelist veeauru juuresolekul 300—350° C temperatuuril ja 90—160 atü rõhul. Mainitud viisil saadi küll sünteetilisi krüsotiilkiudusid, kuid äärmiselt lühikesi — 0,3 mm, millised kiud pole tekstiilkiudainetena kasutatavad, küll võiks neid kasutada mitmesuguste täiteainetena.

Ka on püütud asbestkiudusid saada mehaanilisel teel amfiblooli sulatisest puhumise teel (analoogiliselt kivim- ja räbukiudaineile). Sellised tehisasbestkiud on kasutatavad isoleermaterjalidena.

Asbesti aseainetena (eriti selle puudumise korral) võivad kõne alla tulla teised anorgaanilised kiudained (klaas-, kivim-, räbu-, kvarts- ja keraamilised kiud), kuigi mainitud kiudude üksikud omadused ületavad asbestkiudude omadusi, pole nad siiski omaduste kogusummas veel asbesti väärilised. Kõigepealt asbestkiud pole põlevad, nad on suure temperatuurikindlusega, vastupidavad kemikaalide toimele, heade isolatsiooniomadustega ja teataval määral elastsed, nende omaduste poolest asbestkiud ületavad teisi anorgaanilisi kiudaineid. Asbestkiud on paremini kedratavad kui teised anorgaanilised kiudained. Samuti pole nad tihendusmaterjalidena kui ka pidurite ja sidurite valmistamismaterjalina teiste anorgaaniliste kiudainete poolt asendatavad.

2. KLAASKIUD

Klaasi valmistamise kunst oli vanadele egiptlastele ammu tuntud. Nii on vanadest Egiptuse kuningate haudadest 1800 aastat e. m. a. leitud reljeefidel kujutatud klaasipuhujaid, ka on sellest ajast pärit klaasist urn (vaas). Täie kindlusega võib arvata, et esimesed klaasivalmistajad tundsid ka klaasniite, mida sai klaasisulatisest kergesti tõmmata. Flinders Petrie mainib veel, et 1600 aastat e. m. a. leitud vaasid olid jämeda klaasniidiga



Joon. 10. I. de Brunfaut' klaasiketrusaparaat 1850. a.

dekoreeritud. Vanas Egiptuses valmistati klaasi puhtast ränihappest (jahvatatud kvartskruusast) ja leelistest (puidutuhk) ilma plii ja boraatide lisanditeta. Sellist segu sulatati savist nõudes, kusjuures taignataoline materjal rulliti umbes pliiatsi jämedusega pulgakesteks. Viimastest, peale nende kuumutamist, tõmmati niiti.

Hiljem arenes Aleksandrias klaasi valmistamise kunst kõrgele tasemele, kusjuures Rooma keisrite valitsemisajal olid värviline õõnesklaas ja mosaiik headeks eksportartikliteks. Klaasi valmistamise kunst oli tuntud vanas Roomas, Bütsantsis ja Veneetsias, kuid puuduvad andmed klaasniitide valmistamise kohta.

Alles XVI ja XVII sajandil alustati Veneetsias painduvatest klaasniitidest filigraanklaasi, helmeste ja muude ilustuste valmistamist. Klaasniite tõmmati lambi abil kuumaks aetud klaaspulkadest, kusjuures niidi tõmbamiseks kasutati kiiresti pöörlevat ratast. Hiljem hakati ka Prantsusmaal valmistama mitmesuguseid klaasniite moetarvete jaoks. 1850. aastal õnnestus prantslasel Julius de Brunfaut'l konstrueerida suhteliselt suurema tootlikku-

sega ketrusaparaat, millega ta sai 10 kuni 6 μ (mikroni) läbimõõduga niite. Umbes 4 mm^2 ristlõikega klaaspulgakesed töödeldi puhkpõleti (-lambi) ees, kusjuures niit keriti 10 cm laiusele ja 1 m läbimõõduga trumlile, mis käsitsi ajades tegi 600 kuni 700 pööret minutis. Teatava ajavahemiku järel lõigati materjal trumlilt maha, kusjuures saadi 3 m pikkune klaasniitide kimp. Peagi selgus, et selline klaasniit pole normaalseks riietusotstarbeks kiu hapruse tõttu kasutatav, kuigi on teada, et tehti üksikuid katseid klaaskanga valmistamiseks.

1893. a. õnnestus Edward Drummond Libbeyl klaaskiududest ja siidist kududa kangast, millist demonstreeriti Columbia näitusel. Samal ajal valmistati tolleaegsele väljapaistavale kunstnikule Georgie Cayvanile ja Hispaania printsessile Eulaliale klaasniititidest ja siidist kootud kleite (viimast säilitatakse veel tänapäeval Toledo kunstimuuseumis). Nende klaaskiudude suurimateks puudusteks oli nõrk mehaaniline tugevus — 2,8 kuni 8,4 kg/mm^2 ja suhteliselt suur läbimõõt — 34 kuni 51 μ (mikronit).

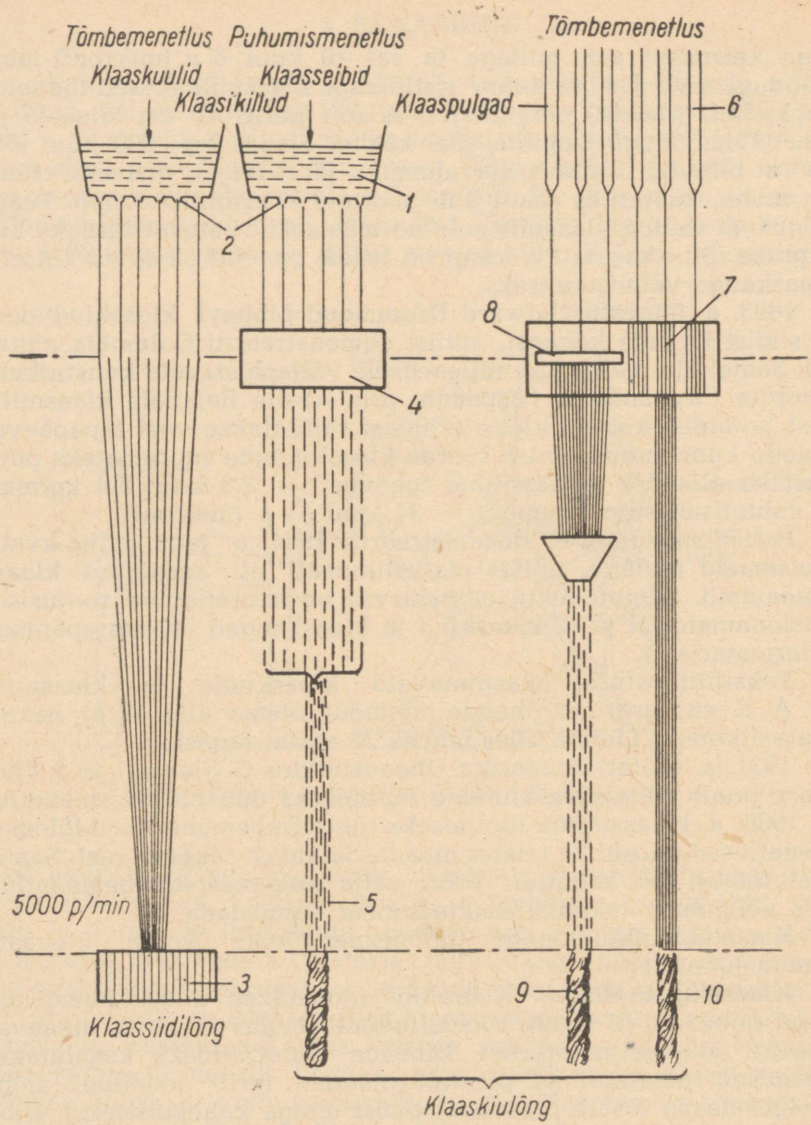
Pariisi moenäitusel demonstreeriti 1934. a. juba palju kvaliteetsemaid tualette, milles ulatuslikumalt oli kasutatud klaaskiudaineid. Samuti teati, et klaasvill on suurepärane soojusisolatsioonmaterjal ja et klaaskiud ja klaaskangad on suurepärased filtermaterjalid.

Tekstiilitööstuses kasutatavaid klaaskiude ja klaasniite (P. A. Kochi järgi peab nende läbimõõt olema alla 12 μ) hakati ulatuslikumalt tootma alles umbes 25 aastat tagasi.

1931. a. töötati Ameerika Ühendriikides G. Slayteri ja J. Thomase poolt välja klaaskiudude tootmiseks düüspuhumismenetlus ja 1936. a. klaassiidide tootmiseks düüstõmbemenetlus. Mõlemad menetlused leidsid ka teistes maades laialdast rakendamist. Samal ajal töötati W. Schulteri poolt välja pulgakestetõmbemenetlus, mis võimaldab tekstiilklaaskiudaineid valmistada.

Klaastekstiilkiudainete tootmismenetluste kohta ülevaate annab joonis 11.

Klaassiidi tootmine. Klaassiidi toodetakse düüstõmbemenetlusel (joon. 11, 12 ja 13). Üksikkiudude peenus ja ühtlus olenevad eeskätt düüside materjalist. Düüside materjalideks kasutatakse peamiselt plaatinat ja plaatinasulameid (eriti roodiumi mõne %-line lisand tõstab plaatinast düüsi eluiga kahekordseks). Düüsiks on V-kujulise läbilõikega 1-liitrilise mahtuvusega vannike, mille põhjas on udarakujulised niplid, viimases on 1,2 mm läbimõõduga avad, milledest voolab välja vedel klaas, ilma et ta düüside põhjas saaks laiali valguda ja teiste väljavoolukohtadega ühendusse astuda. Sulatuspeades kasutatakse 2×51 niplit, mille tõttu saadakse 102 üksikniidist koosnev klaassiidist lõng. Vannikeses oleva klaasimassi kuumutamine toimub elektriliselt. Vannike, mis moodustab takistuse, on veega jahutatud ja pronksjuhtmete kaudu lülitatud madalpinge vooluringi. Pinget reguleе-



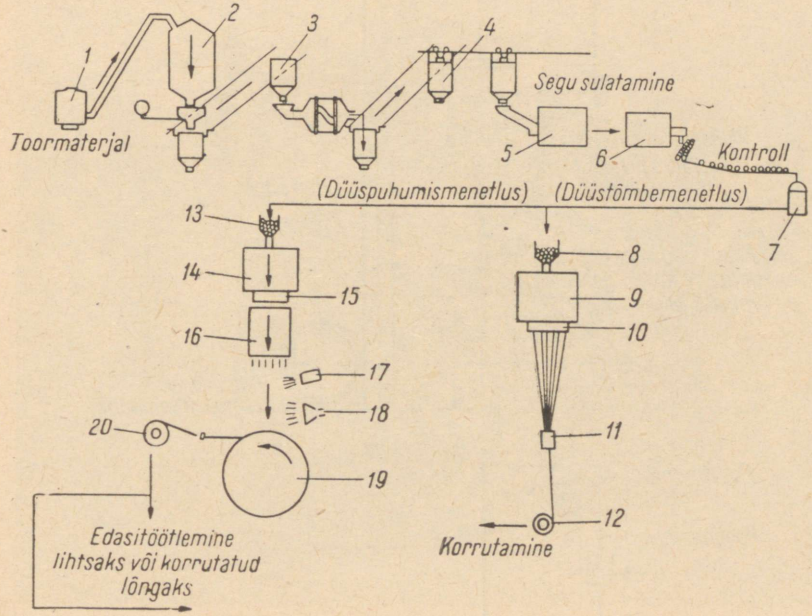
Joon. 11. Klaassiidi, klaaskiu ja klaaskiududest lõnga tootmise menetlused P. A. Kochi ja G. Satlow' järgi.

1 — klaasi sulatis; 2 — düüsid; 3 — koguja; 4 — kõrgsurve auru seade; 5 — ketruslint (köis); 6 — klaaspulgad; 7 — tõmbeseade; 8 — tõsteseade; 9, 10 — klaaskiulõng.

ritakse autotransformaatori abil, seetõttu on võimalik klaasi temperatuuri vastavalt tema koostisele hoida vajalikul konstantsel kõrgusel (1250 kuni 1500° C vahel). Klaasisulatusvanni täit-

mine peab toimuma ühtlaselt, mistõttu teatud kindlate ajavahemike järel lisatakse juurde võrdse suurusega klaaskuule, klaastahvleid või klaaspulki. Klaasisulatusvannid on tulekindlate materjalidega (sauevaba šamott) hästi isoleeritud, nii et ainult niplid jäävad vabaks.

Pidevalt tuleb jälgida plaatinast nipliavade seisukorda, sest juba mõnesaja tunnilise töötamise järel on avade läbimõõdud



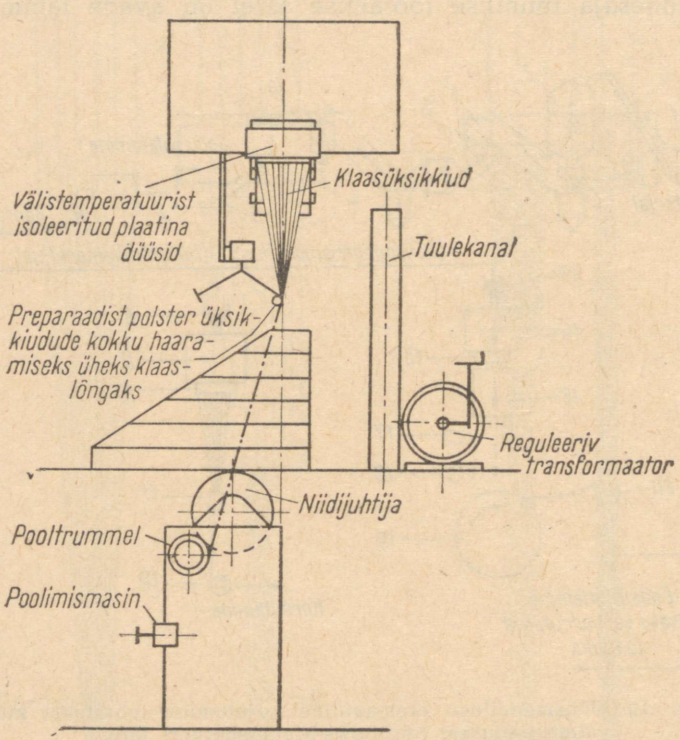
Joon. 12. Düüsmenetluse skemaatiline kujutamine toorainest kuni valmissaaduseni Matthews-Mauersbergeri järgi.

1 — elevaator; 2 — mahuti; 3 — elevaator; 4 — segukast; 5 — tagavara mahuti; 6 — klaaskuulide vormija; 7 — kuulide mahuti; 8 — klaaskuulid; 9 — sulatusahi; 10 — düüsid; 11 — kiudude koguja; 12 — suure kerimiskiirusega poolimisagregaat; 13 — klaaskuulid; 14 — ahi; 15 — düüsid; 16 — juhtkanal; 17 — prepareerimispihusti; 18 — kuiva õhu pihusti; 19 — trummel; 20 — kõie kerimine pappkestale.

märgatavalt suurenenud, mille tõttu on ka klaassiidi läbimõõt suurem. Plaatinast agregaate tuleb 300 töötunni järel hoolikalt kontrollida ja 1800 töötunni järel tuleb teostada põhjalikku remonti. Eriti suure tähtsusega on klaassiidi tõmbamisel temperatuuri ühtlane jaotumine kõikides düüsides.

Düüsiniplist väljunud vedelat klaasimassi venitatakse ja jahutatakse aeglases õhuvoolus. Väljatõmmatud ja tahkunud üksikklaasniidid tõmmatakse üle erilise rullikese, kus klaassiidiniidid kokku keeratakse ja prepareeritakse sideainega. Sel prepareeri-

misel on suur tähtsus valmistoote kvaliteedile, kuna see soodustab ühelt poolt klaasniitide kokkuhoidmist, mis soodustab nende edasitöötlemist, ja teiselt poolt kaitseb mehaaniliste ja keemiliste vigastuste ja toimete eest (eriti niiskuse eest). Prepareerimisel kasutatakse vees dispergeeritud õlisid, rasvu, vahasid või ka

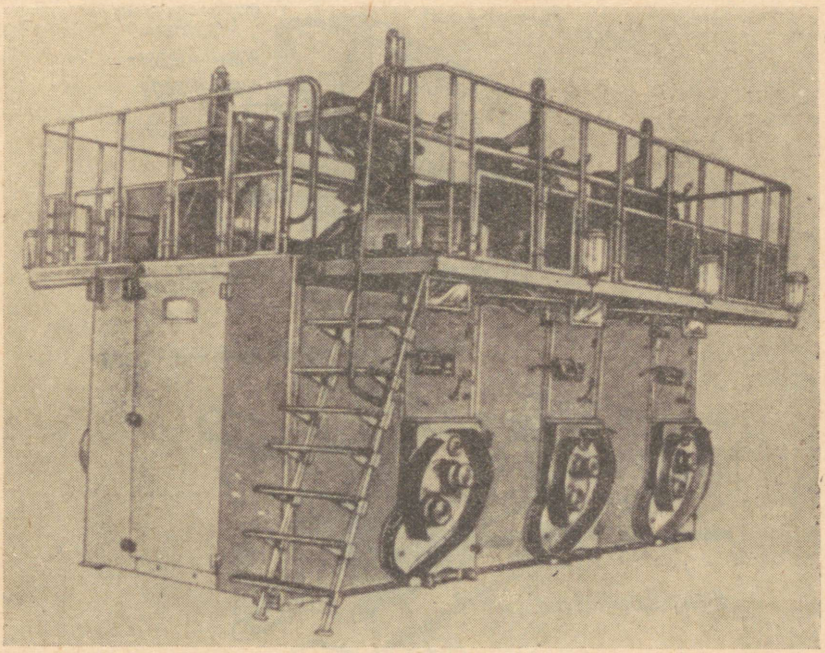


Joon. 13. Klaassiidi tootmine düüstõmbemenetlusel W. Bobethi järgi.

lahustites lahustatud kleepivaid aineid. Eriti soodsa toimega on katioonaktiivsed rasvained ja vaigud, samuti silikoonõlid ja silikoonvaigud. Need prepareerimisained ei tohi üksikniite primaarpoolidel üksteisega kleepida.

Plastilise klaasmassi tõmbamine umbes 5,5 μ jämeduseks üksikniidiks toimub tõmbekiirusega ligikaudu 2000 m minutis erilisel poolimismasinal. See poolimismasin koosneb pappkestaga poolimistrumlist (primaarpool), millele klaassiidniit juhitakse erilise niidijuhtijaga, nii et see keritakse (poolitakse) ristiasendisse.

Sekundaarpoolile ümberkerimisel antakse 160 kuni 200 keerdu meetri kohta. Selliselt saadud klaassiidi lõnga nr. 180/1 (102 üksikniidiga) korrutatakse kahe-, nelja või enamkordselt. Klaasitehasest lastakse lõngad seibpoolidel välja, harva silindrilistel või ristpoolidel. Küllaldast tähelepanu tuleb osutada turustata-



Joon. 13 a. Klaaskiu ketrusseade СПА-6С.

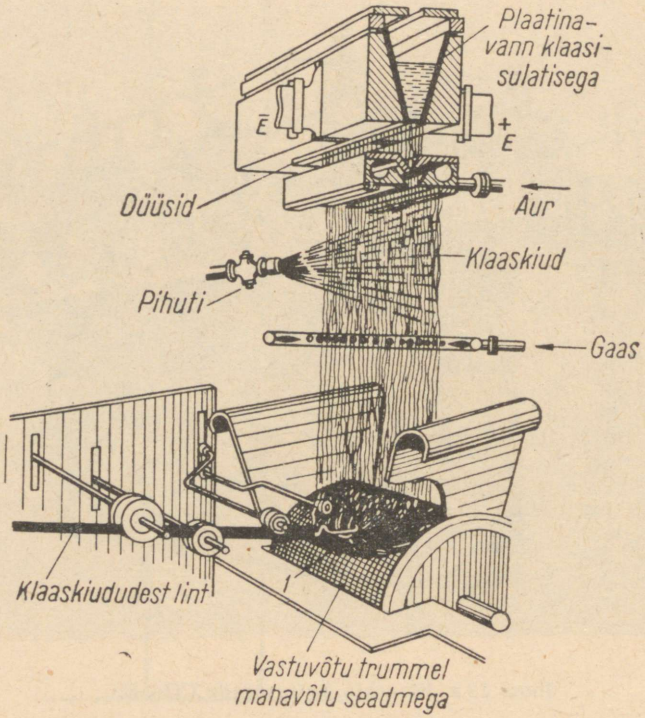
vate poolide kaitsele, et need teel klaaslõngasid töötlevasse tehasesse ei kannataks mehaanilisi vigastusi.

Düüstõmbemenetlusel toodetud klaassiidid on suhteliselt kallid, kuna kiu peenusega arvestades ühe düüsagregaadi ööpäevane toodang on kõigest 15 kg. Vaatamata tervele reale katsetustele ei ole senini leitud ökonoomsemaid ja tehniliselt paremaid klaassiidi tootmise menetlusi kui eelnevalt vaadeldud düüstõmbemenetlus.

Klaaskiudude (staapelkiudude) tootmine. Tekstiilklaaskiudusid toodetakse tänapäeval düüspuhumis- ja ka pulgatõmbemenetlusel. Mõlemal menetlusel püütakse klaaskiude toota tahi kujul, millisel kujul lähevad nad tekstiilitööstusele tekstiiltoodete valmistamiseks.

Düüspuhumismenetlus. Düüspuhumismenetlus on välja arenenud düüstõmbemenetlusest (vt. joon. 14).

Joonisel 12 on skemaatiliselt kujutatud mõlemad menetlused kui ka klaaskuulide valmistamise menetlus. Düüspuhumismenetlusel kasutatakse 28 mm läbimõõduga (17 g raskusi) klaaskuule. Ka siin asub klaasimass elektriliselt köetavais düüsides või

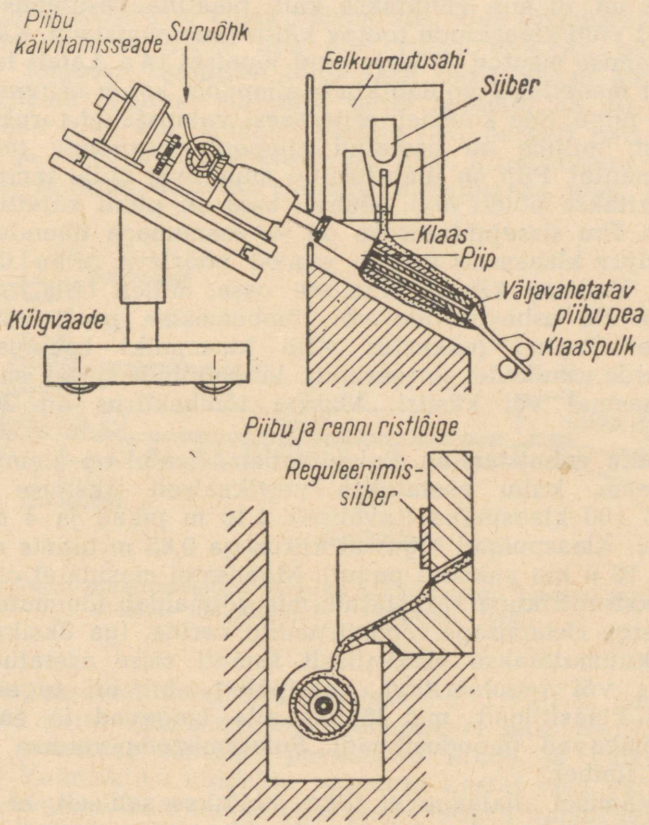


Joon. 14. Düüspuhumismenetlus G. Satlow' järgi.

plaatinast sulatusvannides, millised omavad 35 väljalaskeava. Soojuskadude vältimiseks ei kasutata siin nipleid. Sulatusvanni põhjast väljuvaid klaasijugasid puhutakse nurgisuunatud terava õhu- või aurujoaga ning tõmmatakse. Siin saadakse tõmbekiiruseks 360 km tunnis.

Õhujoast tingitud võnkumiste, osalt ka klaasi ebaühtlase väljavoolu tõttu rebitakse klaasniidid 5 kuni 35 cm pikkusteks kiududeks. Kanalis allapoole langev klaaskiudude mass möödub prepareerimispihustist (märgsurvepihusti) ja läbib ringpõletiga köetava kuivatustsooni (aurust tingitud niiskuse kõrvaldamiseks) ning satub pöörlevale alarõhu all olevale sõeltrumlile. Sellel

sõeltrumlil korraldatakse klaaskiudude mass paralleelselt kulgevaks lõputa lindiks (köie- või tahitaoliseks) ja lõpuks keritakse ristikeerdudega puit- või papp-poolidele. Üksikkiu paksus on 6 kuni 10 μ. Tavaliselt valmistatakse klaaskiududest lõngu, mille meetriline number on 1,6—2,4—3,0—5,0—16,0.



Joon. 14 a. Klaaspulkade valmistamine Danneri järgi.

Ka klaaskiudude juures omab prepareerimine suurt tähtsust, selleks et klaaskiud üksteise külge liibudes ei moodustaks lõnga või köit ja et vältida kiudude kriimustamist ja mehaanilist hõõrumist üksteise vastu. Samuti peab prepareerimine kaitsma kiude niiskuse vastu. Düüspuhumismenetlusel, eriti veeauru toime ja protsessi ebastabiilsus halvendavad tunduvalt kiudude füüsikalisi ja keemilisi omadusi.

Vaatamata sellele on düüspuhumismenetlus majanduslikult tasuvam kui düüstõmbemenetlus. Nii toodetakse ühel agregaadil

düüstõmbemenetlusel 5—6 μ niiti 0,6—0,9 kg tunnis, kuna samal ajal düüspuhumismenetlusel toodetakse 6—8—10 μ niiti 1,5—2,5 kg tunnis. Pulgatõmbemenetlusel toodab üks agregaat 6—10 niiti 0,8—2,5 kg tunnis.

Pulgatõmbemenetlus. Nagu eespool märgiti, on klaaskiu tootmisel kasutusel ka pulgatõmbemenetlus. Selle menetluse üheks eeliseks on, et siin välditakse kalli plaatina kasutamist. Klaaspulkasid võib klaaskiudu tootev käitis ise valmistada. Klaaspulga valmistamise meetod on kujutatud joonisel 14 a. Laialt levinenud Danneri menetlusel voolab klaas allapoole kaldu asuvasse pöörlevasse piipu. See koosneb eriterasest valmistatud torukujulisest kandjast, millele on asetatud allapoole peenenev teraspeaga šamottmantel. Piip on ümbritsetud muhvliga, mille temperatuuri reguleeritakse põleti abil. Muhvli taga on piibu käivitusseadeldis, mis õhu sissejuhtimiseks on surveanumaga ühenduses. Piibust väljuv klaasmass mässib ennast pöörleva piibu ümber ja voolab õhukese kihina alumisse ossa, millelt teda toruna või pulgana üle asbestrullide või tõmbemasina poolt välja tõmmatakse. Teatud pikkustes võib klaaspulki kriimustada ja ära murda. Pulkade sorteerimist läbimõõtude järgi saab teostada masinal või käsitsi. Masina tõmbekiirus on 20—90 m minutis.

Villaku valmistamine. Pulgatõmbemasinatel on ülemises osas ketrusraam, kuhu asetatakse vertikaalselt üksteise kõrvale 50 kuni 100 klaaspulka (tavaliselt 1,10 m pikad ja 4 mm läbimõõdus). Klaaspulgad liiguvad kiirusega 0,85 m tunnis allapoole (8 kuni 10 μ kiu paksuse puhul). Moodsatel masinatel on ketrusraam ekstsentrikuga varustatud, mis võimaldab tõmmatud klaasniite kerge ristamisega tõmbetrumlile kerida. Iga üksikut klaaspulka kuumutatakse elektriliselt šamoti sisse asetatud klaasspiraalis või reguleeritava gaasipõleti abil nii tugevasti, et tekivad klaasitilgad, mis lõpuks alla langevad ja enda järel niidi tõmbavad (moodustavad). Sulatamistemperatuuri hoitakse 1200° C ümber.

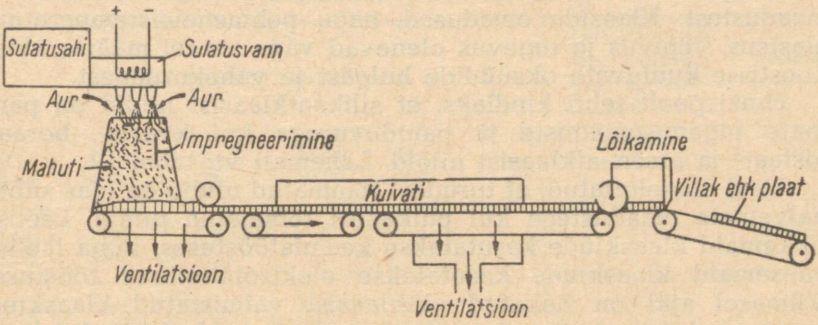
Sulatamisel allalangevat tilka juhitakse selliselt, et roteeriv tõmbetrummel haaraks niidi ja seda pidevalt ära tõmbaks. Tõmbetrummel on tavaliselt 1 m lai ja 1 m läbimõõdus, nii et ta 800 pööret minutis tehes annab kerimiskiiruse 2500 m minutis. 50—100 pulgaliselt masinalt tõmmatud niidid keritakse üheks villakuks. See lõigatakse tavaliselt trumlilt siis maha, kui kaks (2.1,10 m) klaaspulka on niidiks välja tõmmatud; see toimub tavaliselt $2^1/_2$ tunni järel. 60 pulga puhul on villaku laius 90—95 cm ja kaal 4—4,5 kg.

Klaaspulkade ja trumli vahel peavad niidid mööduma 1 m pikkusest ja 30 mm paksusest vildiga kaetud prepareerimispulgast. Prepareerimispulga viltkatet niisutatakse õli/vesi emulsiooniga. Ka siin omab niidi prepareerimine suurt tähtsust, kuna

ta moodustab niidile kaitsekihi, mis kaitseb teda mehaanilise ja keemilise toime eest (eriti aga niiskuse eest) ning hiljem soodustab libisemist ja haaramisvõimet, võimaldades paremini töödelda valmistooteks.

Et hiljem saada klaasniitidest ühtlast köit, peab villak olema eriti ühtlane, mida tuleb saavutada eriliste tehniliste võtetega.

Kui tõmbetrumlil on villak valmis, siis tuleb liugeplekk eemaldada ning liistu ja erilise noa abil villak vajaliku pikkusega ribadeks lõigata. Tavaliselt lõigatakse ribad 50 cm pikkuseks, nn. staapleiks. Saadud staaplist, mille mõõdud on 50×90 cm, tõmmatakse (risti kiu suunale) masina abil kergelt risti asuvad kiud ära ja moodustatakse kiududest köis. Köie ühtluse tagamiseks võib korraga mitmest staaplist moodustada köis. Sellised



Joon. 15. Düüspuhumismenetlus vaiguga kokkuliidetud klaasvillakute ehk -plaatide tootmiseks P. Crissement' järgi.

klaasköied omavad meetrilist numbrit Nr. 1,0—1,5. Peenemanumbriliste köite valmistamiseks (tänapäeval kuni Nr. 7) tuleb kasutada suuremat tõmmet, peenemaid kiude ja väiksemaid staapleid. Valmisköisi võidakse vajaduse korral veel vähe korrutada, harvemini kedratakse neid peenemateks numbriteks.

Nõudmine klaaskiudainete järele on järjest tõusnud, sest tööstuses vajatakse üha enam mittepõlevaid, kuumuskindlaid, mittelagunevaid, keemilise toime suhtes vastupidavaid ja hästi isoleerivaid kiudaineid, millist vajadust ei saa ainult asbestiga katta. Tehislikest anorgaanilistest kiudainetest toodetakse kõige enam klaaskiudusid. Võimalik on, et tulevikus mõningatel rakendusaladel võivad klaaskiududega edukalt konkureerida kivimkiudained.

Viimasel ajal valmistatakse vaikudega impregneeritud klaaskiududest mitmesuguseid plaate (vt. joon. 15). Tänapäeval toodetakse klaaskiudaineid järgmistes niidi- ja kiudimensioonides:

Tootmismenetlus	Tavaline peenus	Pikkus
Düüstõmbemenetlus	5 kuni 7 μ	lõputa (klaassiid)
Düüspuhumismenetlus	5 kuni 10 μ	50 kuni 350 mm
Pulgatõmbemenetlus	7 kuni 11 μ	70, 100 või 120 mm lõikepikkused

Klaasi vastupanu tõstmiseks vee toimele lisatakse klaasi põhimassile juurde mõningaid oksüüde, nagu berüllium-, magneesium-, raud(III)oksüüdi jt.

Elektrotehnikas kasutatakse leelisevaesemaid klaaskiude, kuna leeliserikkamate klaaside elektriisolatsioonilised omadused on kõigest $^1/_{40}$ leelisevaeste klaaside elektriisolatsioonilistest omadustest. Klaaside omadused, nagu pehmenemistemperatuur, elastsus, venivus ja tugevus olenevad väga suurel määral klaasi koostisse kuuluvate oksüüdide hulgast ja vahekordadest.

Hinzi poolt tehti kindlaks, et silikaatklaasist niidid on paremate tugevusomaduste ja painduvusega kui kvarts-, boraat-, fosfaat- ja arsenaatklaasist niidid. Lähemalt vt. tabel 12.

Veel on selgitatud, et torudest tõmmatud niidid on igas suhtes halvemate omadustega kui pulkadest tõmmatud niidid. Leeliserikkamaid klaaskiude kasutatakse keemiatööstuses, kuna leelisevaesemaid klaaskiude kasutatakse elektrotehnilises tööstuses. Viimasel ajal on hakatud pliiklaasist valmistatud klaaskiude kasutama kiirituskaitseriietuses röntgen- ja teiste kiirte kiirituste vastu. Klaasile värvuse ja mati tooni andmiseks lisatavad lisandid alandavad sageli klaaskiudude mehaanilisi omadusi.

Klaaskiusaadusi kaubastatakse enamikus köiekujuliselt, harvemini 3 m pikkuste köitena, mida hiljem ketruse käitistes teatava pikkusega staapliks lõigatakse ja edasi töödeldakse. Klaassiide turustatakse ühe-, kahe- või enamakordselt korrutatuna.

Väismaa klaaskiudainete tootmise praktikast on teada, et

Tabel 11

Klaaside omadused klasside järgi

Klassid	Nimetus	Ekstraktsiooni katsel Myliuse järgi lahuses $Na_2O/100\ cm^3$ mg-des	Leelise eraldumine Na_2O mg-des	Happevajadus $^1/_{100}$ HCl ml-tes
			2 g klaaspuru kohta	
1.	Veekindel klaas	0—0,05	0—0,06	0—0,2
2.	Vastupidav klaas (resistentne)	0,05—0,15	0,06—0,12	0,2—0,4
3.	Kõva aparaadiklaas . .	0,15—0,40	0,12—0,53	0,4—1,7
4.	Pehme aparaadiklaas . .	0,4—1,6	0,53—1,24	1,7—4,0
5.	Liht-aparaadiklaas . . .	üle 1,6	—	—

produktsiooni suurenemisega on viimastel aastatel klaaskiudude hind langenud enam kui kahekordselt, mille tõttu klaaskiud kui isolatsioonimaterjalid konkureerivad puuvillakiududega, kui arvestada, et esimeste isolatsiooniomadused on paremad.

Klaaskiudainete keemiline koostis. Patendikirjanduse järgi toodetakse klaaskiudaineid mitmete erinevate töötlusmenetlustega väga paljudest erineva koostisega klaasidest, mille tõttu saadakse eriti pehmeid, tugevaid, keemilistele toimetele vastupidavaid, kuumuskindlaid ja erivärvingutega klaaskiude. Sellest tingituna on eri liiki klaaskiud ka erinevate tugevusomadustega.

Tabel 12

Klaaskiudude katkemistugevuse ja venivuse olenevus klaasi keemilisest koostisest (W. Hinzi järgi)

Klaasi koostis kaalu %-des	Katkemistugevus (erituvus) kg/mm². Kiu läbimõõt 20	Venivus %
SiO_2 40,96 CaO 9,56 Na_2O 5,79 Bi_2O_3 39,73 B_2O_3 3,96	103,0	2,8
Bi_2O_3 43,20 B_2O_3 39,3 Na_2O 17,5	41,4	1,1
SiO_2 63,2 CaO 14,7 Na_2O 8,15 Li_2O 7,85 B_2O_3 6,06	165,0	2,15
P_2O_5 66,77 CaO 13,19 Na_2O 14,58 B_2O_3 5,45	31,8	2,0
SiO_2 63,0 CaO 14,7 Na_2O 16,3 B_2O_3 6,0	140,0	2,29
SiO_2 100,0 pulgast tõmmatud	44,5	1,7
SiO_2 100,0 sulatisest tõmmatud	124,0	2,16
SiO_2 57,1 CaO 13,38 Li_2O 1,78 Na_2O 3,67 Fe_2O_3 6,35 PbO 8,88 CuO 3,16 B_2O_3 5,53	169,0	4,5
As_2O_3 40,2 NO_3 47,2 Na_2O 12,6	40,8	1,3
Pliiklaas, kompaktsed niidid	47,0	2,7
Pliiklaas, kapillaarid	32,0	1,4

Nii näiteks on pliiklaasist kiudude katkemistugevus umbes pool alumiinium-boor-silikaat klaaskiudude katkemistugevusest. Leeliserikkamate klaaside nn. „pikad klaasid" viskoossused on laiemapiirilised ning on ka paremini töödeldavad kui leelisevaesemad nn. „lühikesed klaasid". Tarbija seisukohalt klaaskiud peavad olema küllaldase hüdrolüütilise vastupidavusega (säilivusega). Selle omaduse järgi liigitatakse klaase mitmesse klassi (vt. tabel 11 ja 12).

3. RÄBU- JA KIVIMKIUD

Raua metallurgiatööstusest tuntud kõrgahjuräbudest räbuvilla valmistamise võimalus on teada juba üle saja aasta. Vaatamata sellele kasutatakse räbuvilla valmistamiseks vaevalt 0,5% kogu tekkivast räbu hulgast. Kuna 1 tonni toorraua tootmisel saadakse 0,6 kuni 1 t räbu, siis selgub siit, kui suurt rahvamajanduslikku tähtsust omab räbu ratsionaalne kasutamine. Räbusid kasutatakse tänapäeval süvendite täitmiseks, teede ehitusel, hüdrauliliste sideainete, mitmesuguste ehituskivide ja muu valmistamiseks. Räbukiudude valmistamiseks kasutatakse ränihapperikkamaid ja vähema väävlisisaldusega räbusid (eriti martäänraua ja ferrosiliitsiumi tööstusest), selle kõrval võidakse kasutada ka aluselisi räbusid.

Esimene seadeldis kivimkiudude valmistamiseks looduslikest settekivimitest (savikiltkivist, lubjakivist ja dolomiidist) ehitati 1897. a. Ameerika Ühendriikides.

Räbu- ja kivimkiudaineid kasutatakse peamiselt kõla- ja soojusisolatsiooni otstarveteks, vähemal määral tekstiilitööstuse vajadusteks, kusjuures neid ei kasutata puhtal kujul. Tekstiilkiududena kasutatakse neid lisandeina põhikiududele (puuvill või tsellvill).

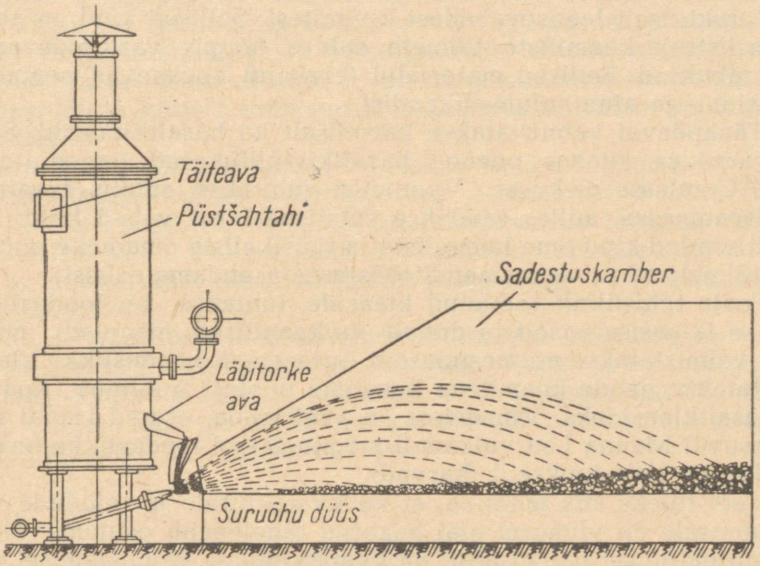
Teostatud uurimistööde tulemustena tehti kindlaks, et kvaliteetsemaid räbu- ja kivimkiudaineid saadakse sulatistest, millede koostistes ränihappe, alumiinium-, kaltsium- ja magneesiumoksüüdi hulgad vastaksid järgmisele suhtele:

$$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO} = 1$$

Õigesti koostatud soojuse bilansside ja sulatiste koostiskomponentide valikul ning kindlast tehnoloogilisest režiimist kinnipidamisel on võimalik valmistada tekstiilkiudaineid, milledest võib samuti lõngu kedrata.

Räbu- ja kivimkiudude valmistamiseks kasutatakse vesimantliga jahutatud püstahju (vt. joon. 16), mille sisemine läbimõõt on 1 m ja kõrgus 2,5 kuni 3 m. Ahju täidetakse vaheldumisi vastava koostisega peenestatud kivimi- või räbukihtidega. Kütuse kulu arvutuste järgi kulub 2,8 t puhutud kiudude jaoks 1 t koksi. Vii-

masel ajal kasutatakse õliga köetavaid ahjusid. Põlemiseks vajalikku õhku juhitakse ahju õhukanalite abil. Ahju alumisest osast väljuvale vedelräbu sõrmepaksusele joale suunatakse suruõhu või aurujuga 8—10 atü. Siinjuures momentaanselt tekkivatest ja kohe äralenduvatest vedelikukuulikestest puhutakse kiud. Kiu moodustumine lakkab, kui voolava räbumassi temperatuur langeb tavalise punase hõõguseni, räbutilgakese jääk jääb kiu otsa pärlina püsima. Selliselt saadakse puhutud kiud, milles on väga



Joon. 16. Räbu- ja kivimkiudude tootmine puhumismenetlusel.

väikesi sulatispärleid. Tekkinud kiudude mass puhutakse 10 kuni 20 m pikkustesse, 2 kuni 5 m kõrgetesse ja 3 kuni 4 m laiustesse kambritesse. Kui kasutada puhumisjoa suunale etteseatud põrkepindu, siis on võimalik suurem osa sulatispärleid kinni püüda. Muidugi, mida kergemad ja peenemad on kiud, seda kaugemale paisatakse neid auru- või õhujoa poolt, seega toimub juba endast kiudude sorteerimise protsess.

Mõningates seadmetes kasutatakse transportlinte, mis toodetud kiud edasi toimetavad. Valmiskiud saadetakse tarbijale kottidesse pressituina kätte. Suurt tähtsust omab kuivjoa kasutamine, kuna märja kiududemassi kuivatamine on raskem, ning et kondenseeritud aur kahjustab, nagu klaaskiudude puhulgi, räbu- või kivimkiudusid. Soovitav on ka, et puhumisjoale lisandataks ka prepareerimisvahendeid, näit. parafiinõli või muud, mis moodustab kiule kaitsekihi niiskuse toime vastu ja muudab kiu peh-

meks, villa sarnaseks. Kiudude tootmise seisukohalt omab lähteainete koostis erilist tähtsust vedelräbu viskoossusele.

Mida suurem on temperatuuri intervall pehmenemis- ja sulamistäpi vahel, seda pikemaid kiudusid on võimalik saada. Erilist tähtsust omavad ka puhutavate vedelate räbude temperatuurid. Liiga kõrgetel temperatuuridel saadakse küll peened, kuid lühikesed kiud, liiga madalatel temperatuuridel seevastu saadakse klaasjad, haprad ning kõvad kiud.

Kivimkiududest pakuvad erilist huvi need, mis on valmistatud praktiliselt leelisevabadest kivimitest. Sellised kiud on atmosfääriliste ja keemiliste toimete suhtes hoopis vastupidavamad kui räbukiud. Sellised materjalid (kivimid) koosnevad peamiselt kaltsium- ja alumiiniumsilikaadist.

Tänapäeval valmistatakse katseliselt ka basaltkiudusid. Sulatusvannides viiakse peened basaltkivikillukesed temperatuuril 1400°C sulasse olekusse. Vannidest juhitakse sulatis tsentrifugaalseadmesse, milles saadakse sulatispärlitest vabad kiud. Selliselt saadud kiud oma keemiliste ja füüsikaliste omaduste poolest on võimelised asbesttsemendi tööstuses asendama asbesti.

Peale tehislikult toodetud klaaside tuntakse ka looduslikke klaase (klaasisarnaselt tardunud vulkaanilised magmad), milledest valmistatakse mitmesuguseid iluesemeid. Looduslikke klaase liigitatakse nende keemiliste koostiste poolest trahhüüt-, lipariit- ja basaltklaasideks. Viimastest on veel teada, et nad Havai saarel asuval Mauna Loa vulkaanil moodustavad looduslikke basaltkiude, nn. pelé-juukseid (karvad).

Veel tuleks siin mainida, et ka kvartsniitide ja -kiudude valmistamisele on viimasel ajal hakatud tähelepanu osutama. Nagu selgub paljudest patentidest, on kvartskiudude valmistamisel võimalik kasutada samu menetlusi, mis klaaskiudude tootmise juures ja nimelt: pulgatõmbe-, düüspuhumis- ja düüstõmbemenetlusi. Veel võidakse kasutada ränihappega impregneeritud orgaanilisi abikiudusid, mis kuumutamisel lagunevad ja jätavad järele mineraalkiud.

Oma arenemise algetapis on kõrgkuumuskindlad kiumaterjalid nn. „fiberfrax", mida ka keraamilisteks kiududeks nimetatatakse. Materjal koosneb võrdsetest ränihappe SiO_2 ja alumiiniumoksüüdi Al_2O_3 hulkadest, millele on vähesel hulgal lisandatud booroksüüdi B_2O_3 viskoossuse vähendamiseks. Materjal sulatatakse elektriahjus 1815°C juures. Sulatise joale suunatakse väga tugev õhujuga. Saadavad kiud, mille läbimõõt on 4 μ, pikkus 75 mm, omavad siledaid ja klaasiseid pindasid, säilitavad kuni 1435°C oma omadusi, kuna struktuuri muutused on märgatavad alles 1555°C juures. Nad on vastupidavad enamikele kemikaalidele ning omavad suurepäraseid elektri-, soojus- ja kõlaisolatsiooni omadusi. Esialgu võib tekstiiliotstarveteks neid keraamilisi kiudusid kasutada segudes teiste tuntud tekstiilkiudainetega.

Kuna räbu- ja kivimkiudusid toodetakse peamiselt puhumis- või tsentrifugaalmenetlusel, siis ei saa vaikides mööda minna teatud sulatispärlite sisaldusest.

Vastavalt sulatispärlite sisaldusele liigitatakse räbu- ja kivimkiudusid järgmiselt:

Erisort sulatispärlite sisaldus kuni 5%
I sort „ „ „ 15%
II „ „ „ „ 25%

Kuna sulatispärlid vähendavad isolatsiooniefekti, suurendavad kiumassi kaalu ning põhjustavad raputamisel peenekiulise materjali purunemist, tuleb neist kiudude täiendaval mehaanilisel töötlemisel haamerveskites või nn. granulaatorites vabaneda. Klaaskiudude küljest vabanenud sulatispärlid tuleb sõelumisel kõrvaldada.

Kiu kvaliteedi hindamisel peetakse eeskätt silmas kiudude pikkust, läbimõõtu, katkemistugevust ja venivust. Samuti omavad kiudude (eriti räbukiudude) kvaliteedi suhtes tähtsust väävlija rauasisaldused. Kaltsiumsulfiidi sisaldus ei tohi olla suurem kui 3% ja raudoksüüdi sisaldus (kaheväärse raua) võib maksimaalselt olla 0,5%.

Kui eelmainitud kiudusid isoleerkiududena kasutada, siis peavad nad olema küllaltki põrutuskindlad. Räbu- ja kivimkiudude tootmine suureneb järjest. Kui näit. 1938. a. Ameerika Ühendriikides toodeti räbu- ja kivimkiudusid 600 000 t aastas, siis praegu toodetakse neid üks miljon t aastas.

4. METALLKIUD

Metallniite valmistatakse kuumvaltsimis-külmalttõmbe menetlusel. Järgnevalt vaadeldakse metallniitide valmistamist, mis pakuvad huvi tekstiilkiudainete seisukohalt. Metallist traadi (niidi) tõmbamise oskus oli tuntud juba esimesel sajandil meie ajaarvamise järgi. Metallpulgakestest saadi peent traati selle korduval tõmbamisel läbi paljude järjest vähenevate kooniliste avade.

Antiikaja iluesemete uurimisel on kindlaks tehtud, et vanal ajal kasutatud lühikesi traadi tükikesi saadi õhukeseks taotud metall-lehtede lõikamisel.

Tänapäeva tekstiilitööstuses kasutatavate metallkiudude eelkäijaks võib pidada leoni (Hispaania linn Leôn) niite, mida valmistati keskajal. Enamikul juhtudel kasutati leoni niidi valmistamiseks väärismetalle või nende asendajaid, millest kudumisel, tikkimisel või punumisel valmistati luksustekstiiltooteid. Ehtsateks leoni niitideks peetakse neid, mille valmistamiseks on kasutatud väärismetalle, näiteks kulda, samuti kullatud hõbetraati

ning mitteehtsaiks kullatud või hõbedatud vask- või nikkeltraati või koguni messingtraati, mida kasutatakse kulla asendajana.

Väärismetallide kasutamine niidi valmistamiseks ning sellest kangaste valmistamine on ajaloo kestel alati teatud tähtsust omanud. Niinimetatud küprose niit, mida vanal ajal kasutati silmkoetoodete valmistamiseks, koosneb siidist või linasest tuumniidist (põhiniidist), mis on kullatud soolikanaha ümber mähitud. Üldiselt on tuntud renessansi ja barokkajastust brokaatkangad ja poordid, millesse oli sisse kootud (tõmmatud) kullast või hõbedast ümar- või lapiktraati. Fantaasia ja tehnika on loonud väga mitmesuguseid liike ja valmistamismenetlusi leoni niidi nimetust kandvate metallniitide valmistamiseks. Ümarniitide kõrval valmistatakse lamedaks valtsitud traate, millest tuntuim on lametta. Lamedaid lainelisi traate nimetatakse frisee ja kruvitaolisi keeratud kantilliks ehk bouillontraadiks. Metallniitide ja teistest tekstiilkiududest (siid, vill jt.) niitide korrutamisel või viimaste ümberketramisel saadakse mitmesuguseid niite.

Selliste toodete valmistamist peeti keskajal surmaähvardusega pikemaid aegu suures saladuses. Esimese leonniiti tootva töökoja asutas 1570. a. Saksamaal Nürnbergi linnas prantslane Fournier.

Arvukatest toodetest väärivad mainimist alljärgnevad.

Kuldtraat: kuldtraat on ülekullatud hõbe, massiiv-kuldtraat koosneb puhtast kullast, mitteehtne kuld on tavaliselt messingtraat, tsementtraat või kullatud vasktraat.

Tsementtraat on vasktraat, mille pealispinnal hõõguvas olekus on tsingiaurude toimel tekkinud valgevask. Kullaga kaetud (plateeritud) traati valmistatakse vasklattidest või traadist õhukese kulla kihiga katmisel (tavaliselt galvaaniliselt).

Hõbetraat: puhas hõbe valtsitakse ja tõmmatakse traadiks. Legeeritud traati võib igas soovitavas peenuses saada, kui teda tõmbamise kestel sagedasti kuumutada. Hõbetatud vasktraati saadakse samal viisil kui kullatud vasktraati. Alumiiniumi kasutatakse hõbetraadi asendajana.

Metallniitide puuduseks on, et nad sagedasti kokku jooksevad (kokku tõmbuvad), tingituna atmosfäärilisest toimest ja teistest koostöödeldud kiudainetest.

Metallkiudude tootmise ja kasutamise arengus võib täheldada uut etappi, mis algas umbes kakskümmend aastat tagasi, millal asuti metallniite sünteetiliste materjalidega katma, näit. tselluloosatsetaadiga.

Alates 1950. a. toodetakse metallkiude, kus metalltraat moodustab tuumiku, mis on kaetud polüestri (dakroni) kihiga. Sel viisil tõstetakse kiu vastupidavust kuluvusele, elastsust ja vastupanu kõrgemale temperatuurile. Ameeriklased nimetavad selliseid lõngu mylar garns (mailarlõngad). Uuemate menetluste abil on võimalik alumiiniumosakestega dakronfilme katta, mille tõttu

tekib sätendav pealiskiht, kus metalli üksikute osakeste omapärase valgusmurdumise tõttu saavutatakse eriline efekt. Tehniliseks paremuseks võib pidada seda, et lõnga võib peenemaks kedrata, kusjuures nad on elastsemad ning vastupidavamad kui tavalised.

Selliseid lõngu valmistatakse õhukestest alumiiniumlehtedest, mille paksus on 0,01143 mm ja laius 508 mm. Lehe mõlemad küljed kaetakse atsetaatfilmiga, mille paksus on 0,00033 mm. Selle järgi lõigatakse atsetaatfilmiga kaetud alumiiniumlehed 0,2 kuni 4 mm laiusega niitideks (paelteks). Läbipaistvaid filme võib enne alumiiniumlehtedele asetamist värvida. Selliseid nn. metlonist valmistatud silmkoe- ja kudumistooteid võib valmiskujul atsetaatvärvidega värvida. Metlonniidi tugevuse saavutamiseks tuleb kasutada tuginiiti, näit. kaks metlonniiti X-lõngana (üks metlon paremale, teine vasakule ümber tuumniidi). Sel teel saadakse ka elastseid niite, kui tuumniidiks võetakse kumminiit.

Metlonniidid ei tõmbu kokku, samuti ei tekita nad nahaga kokkupuutumisel ebamugavat tunnet. Metallniite (kiudusid)

Tabel 13

Tehniliste asbestkiudude vähimad läbimõõdud T. H. Barnesi järgi

Kiu liik/päritolu	Kiu läbimõõt (= $^1/_{1000}$ mm)
Tehnilised asbestkiud	
Krüsotiil	
Kanada	
Thetford ja Black Lake	1
Bronghton ja Templeton	1,5
St. Adrien	2
Nõukogude Liit	
Uraal	0,75
Siber	1
Ameerika Ühendriigid	
Arizona	0,75
Austraalia	
Pilbara	1,5
Kroküdoliit	
Lõuna-Aafrika Liit	9
Amosiit	
Transvaal	1,5

kasutatakse tänapäeval eelkõige hinnaliste dekoratsioon- ja eesriiete, brokaatide, polstermaterjalide, suka- ja naiste kübaratööstuses ning muude eririietuste valmistamiseks. Hinnalisemate metallkiudude valmistamiseks kasutatakse peamiselt hõbedat ja kulda, teistest metallidest vaske ja vasesulamitest pronksi.

Anorgaaniliste kiudainete füüsikalisi omadusi

Kiudude peenused. Anorgaaniliste kiudainete peenusi iseloomustatakse tavaliselt kiuläbimõõtudega, kusjuures kiu jämedust mõõdetakse mikronites, $1\mu = {}^{1}/_{1000}$ mm (vt. tabelid 13 ja 14). Tehniliste asbestkiudude peenused on väga erinevad, mis suurel määral olenevad asbesti töötlemisest asbestiveskites. Tehnilised asbestkiud koosnevad paljudest üksteise suhtes paralleelsetest üksikkiudude kimpudest. Asbesti üksikkiud kujutavad endast pikaksvenitatud kristalle. Krüsotiili elektronmikroskoopilised ja röntgenoloogilised uurimused on kindlaks teinud, et pulgakujuliste kristallide läbimõõt on $2 \cdot 10^{-5}$ mm (= 200 Å).

Klaaskiudude läbimõõdud on tavaliselt 5—11 μ, muidugi esineb sellest arvust ka kõrvalekaldumisi. Tekstiilitööstuses kasutatavate klaaskiudude maksimaalne kiu läbimõõt võib olla 12 mikronit (μ).

Tabel 14

Anorgaaniliste kiudude ja orgaaniliste kiudude peenused M. S. Badollet', P. A. Kochi ja W. Bobethi järgi

Kiu liik	Kiu läbimõõt (μ = 0,001 mm)	Kiudude arv ühe jooksva mm kohta
Krüsotiil-asbest üksikkiud	0,018—0,029	56 000—34 000
Klaaskiud düüstõmbemenetlusel	5—7	
Klaaskiud düüspuhumismenetlusel	5—10	
Klaaskiud pulgatõmbemenetlusel	7—11	
Isoleerklaaskiud	umbes 30	
Klaaskiud Saint-Gobain ülipeenmenetlusel	1—3	
Räbuvill Union Danco	4,93	
Räbuvill, I sort	3,64	
Räbuvill, Unterwellenborn	3,57	
Gerresheimi kivimkiud	11,09	
Basaltkiud (katseline)	14,66	
Vill	20—27,5	50—36
Nailon	7,5	132
Lina elementaarkiud	12—37	83—29
Kanep „	16—50	51—20
Džuut „	15—25	67—40
Ramii „	40—80	25—13
Ananaskiud	8	
Bembergi tehissiid	6,9	

Räbukiudude läbimõõdud on suurtes piirides kõikuvad, kusjuures heade räbukiudude läbimõõdud on keskmiselt 3—4 mikronit (μ).

Kui anorgaaniliste kiudude peenusi läbimõõtude asemel väljendada meetrilistes numbrites, siis võrdlemisel tavaliste tekstiilkiudainetega, mille erikaalud on palju väiksemad (1,0—1,8), saadakse ekslikke tulemusi, eriti lõngade numereerimisel ja katkemispikkuste puhul. Ekslikke andmeid saadakse selletõttu, et anorgaaniliste kiudude erikaalud on märksa suuremad (2,5—3,1). Nii juhib P. A. Koch tähelepanu seliele, et peene Bembergi vasktehissiidi (kiu läbimõõt 6,9μ) meetriline number $N_m = 18\,000$, kuna märgatavalt peenema klaassiidi (läbimõõt 5,5μ) meetriline number on 16 980.

Tabel 15

Anorgaaniliste kiudainete keskmised erikaalud W. Bobethi, P. A. Kochi jt. andmeil

Kiudaine	Erikaal g/cm³
Asbest:	
Krüsotiil (serpentiinasbest)	2,5
Quebek	
Bazenovo	
Amfiboolasbest	3,1
Kroküdoliit	3,25
Amosiit	
Tremoliit	
Antofülliit	
Klaassiidid, klaaskiud	2,5
Kompaktsed leelisklaasid	3—5
„ pliiklaasid	
Kvartskiud	2,5
Kvartsklaas	2,2
Räbu- ja kivimkiud:	
Räbuvill	2,75
Räbuvill Union Danco	2,33
Räbuvill Saxonia	umbes 2,6
Basaltkiud	2,76
Basaltkivim	2,8—3,0
Võrdluseks:	
Polüamiid	1,14
Lambavill	1,30
Looduslik siid	1,37
Polüester (terüleen)	1,38
Polüvinüülkloriid	1,44
Lina	1,49
Viskoos- ja vasktehissiidid ning tsellvillad	1,52
Toorpuuvill	1,55
Kaltsiumalginaat-tehissiid	1,78

IV. SÜNTEETILISED KIUD

Keemiliste kiudainete valdkonnas pööret tekitavaks sündmuseks kujunes esimeste sünteetiliste kiudude tööstuslik tootmine 1938. a. Ameerikas (nailon) ja aasta hiljem Saksamaal (perlon). Kui tehissiidi ja tsellvilla lähteaineks olid eranditult looduslikud kõrgmolekulaarsed ained (tselluloos), siis esimeste sünteetiliste polüamiidkiudainete sünteesiks kasutati väga lihtsa ehitusega keemilisi ühendeid. Nende esimeste sünteetiliste kiudude väljapaistvateks omadusteks olid kõrge katkemistugevus ja elastsus nii kuivas kui ka märjas olekus, kergesti värvitavus ning vastupanu keetmisel, mille poolest nad ületasid inimeste kehakatte valmistamisel senini kasutusel olnud looduslikke ja tehiskiude. Selliste heade omadustega kiud äratasid laiema üldsuse silmis suurt tähelepanu.

Sünteetiliste kiudainete mitmekesisusest annab hea ülevaate P. A. Kochi poolt koostatud sünteetiliste kiudainete tabel, millest selgub, et 1957. a. lõpul toodeti maailmas sünteetilisi kiudaineid 11-st keemiliselt üksteisest erinevast polümeerist ning 5-st kopolümeerist (segapolümeerist), kokku 124 kaubandusliku nimetuse all.

1. POLÜAMIIDKIUD

Kõrgmolekulaarsed keemilised ühendid — polüamiidid, millest valmistatakse polüamiidkiudusid, olid suhteliselt juba väga ammu tuntud. Polüamiidkiudude tööstuslikku tähtsust ei osatud kaua aega vääriliselt hinnata. Rida teadlasi — Gabriel ja Maas, Manasse ja Braun — uurisid aastatel 1899, 1902 ja 1904 tsükliliste ühendite valmistamist ω-amiinokarboonhapetest, mille juures nad sünteesisid koguni ε-amiinokapronhappe, mis sulamistemperatuurist kõrgemal temperatuuril muundus 20—30% koguses seitsmeliikmeliseks tsükliliseks ühendiks kaprolaktaamiks. Seejuures saadi želatiinitaolist massi, mis kujutas endast amiino-

kapronhappest saadud polüamiidi, millest tänapäeval Saksamaal valmistatakse perlonkiudusid ja Nõukogude Liidus tuntud kapronkiudusid.

Ameerika keemiku W. Carothersi poolt alustati 1929. a. Duponti kompanii laboratooriumides uurimusi tsükliliste ühendite saamiseks, et neist saada lineaarseid kõrgmolekulaarseid ühendeid. Süstemaatiliselt teostatud uurimused viisid lõpuks eesmärgile. Carothers ja tema kaastöölised tõestasid, et adipiinhappest ja heksametüleendiamiinist võib saada polüamiide. Viimase avastuse kohta on Ameerika Ühendriikide patendiameti poolt 1937. ja 1938. a. välja antud patendid nn. nailoni menetluse kohta. 1938. a. asuti Duponti kompanii poolt ulatuslikumalt tootma polüamiid nailonit adipiinhappest ja heksametüleendiamiinist. Esimesi laboratooriumis katseliselt toodetud kiudusid tähistati „fiber 66" ja tööstuslikult toodetavaid kiudusid — nailoniga.

1940. a. mais tulid esmakordselt müügile nailonsukad. Teises maailmasõjas kasutati kogu nailoni toodangut sõjalisteks otstarveteks (langevarjuriide, lennuki kummikordide, eririietuse jm. valmistamiseks).

Olgu mainitud, et polüamiidide valmistamiseks on olemas mitmesuguseid võimalusi. Tehnilist tähtsust omavad järgmised kolm:

1) dikarboonhapete ja diamiinide polükondensatsioon (Carothersi avastus nailoni tootmiseks);
2) ω-amiinokarboonhapete enese(auto-)-polükondensatsioon;
3) laktaamide polümerisatsioon.

Nailoni tootmine. Nailoni tootmise üheks lähteaineks on heksametüleendiamiin $H_2N \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$, mis on polüamiidide sünteesiks vajalikuks diamiiniks, mida saadakse adipiinhappest, furfuroolist ehk Reppe-sünteesi abil atsetüleenist üle butaandiooli. Teiseks lähteaineks on adipiinhape $HOOC \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$, mida saadakse fenoolist (viimast bensoolist või kivisöe tõrvast üle tsükloheksanooli ja tsükloheksanooni). Mõlemat lähteainet toodeti enne polüamiidide avastamist vähesel hulgal, mille tõttu tuli välja töötada suurtööstuslikud menetlused. Kõrgema molekulkaaluga polümeeride saamiseks peavad võetud lähteained olema täpsetes vahekordades (ühe komponendi liia puhul võib polükondensatsiooni reaktsioon ebasoovitavalt katkeda). Selle vältimiseks kasutatakse monomeerset diamiini ja dikarboonhappe soola, mis tekib nimetatud kahe komponendi reageerimisel sobivas lahustis, näiteks metüülalkoholis

$$\underset{\text{heksametüleen-diamiin}}{H_2N \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2} + \underset{\text{adipiinhape}}{HOOC \cdot (CH_2)_4COOH} \rightarrow$$

$$H_2N \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2 \cdot HOOC \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$$

heksametüleendiamiinadipaat ehk nn. AH-sool = nailon 66 sool

Reaktsioonil tekkinud sool eraldub valgete kristallidena, mida filtrimise või tsentrifuugimise abil eraldatakse lahusest. Puhas AH-sool kujutab endast lumivalget vees lahustuvat soola. Järgnevalt valmistatakse AH-soola 60%-line vesilahus, mida algul 275°C juures autoklaavis rõhu all kuumutatakse (eelkondensatsioon), teises astmes jätkub kuumutamine vaakuumis, kus kulgeb polükondensatsiooni protsess lõpuni.

NH_2- ja COOH-rühmade kondensatsioonil eraldub vesi, ning tekivad polüamiid 6 · 6-CO-NH-sidemed:

$$[— HN \cdot (CH_2)_6 \cdot NH — OC \cdot (CH_2)_4 \cdot CO —]_x$$

polüheksametüleenadipiinamiid

$x = 250$

Sulas olekus olev polümeer surutakse autoklaavist lämmastiku rõhu toimel läbi kuumutatud ventiili lindi kujul välja, järgnevalt jahutatakse peale piserdatava vee toimel, ning lõigatakse tükikesteks ja lõpuks kuivatatakse. Polüamiidile mati tooni andmiseks lisandatakse autoklaavi polükondensatsiooni protsessi ajal vees suspendeeritud titaandioksüüdi TiO_2 juurde. Sulas olekus on polüamiid 6 · 6 kergesti lagunev, mille tõttu tuleb teda võimalikult kiiresti autoklaavist välja viia ning lasta tal tarduda.

Siinkohal võib märkida, et Eesti NSV Teaduste Akadeemia Keemia Instituudi töötajatel, eesotsas tehniliste teaduste kandidaadi A. Fominaga, on õnnestunud põlevkivi orgaanilise aine (kerogeen) oksüdeerimisel lämmastikhappega saada kahealuselisi hapete segusid, milles on kindlaks tehtud ka adipiinhappe olemasolu. Täiendavad uurimused peavad selgitama adipiinhappe eraldamise võimalust, et saada polüamiidkiudude tootmiseks vajalikku lähteainet. Käesoleval seitseaastakul alustatakse Nõukogude Liidus nailon-tüüpi polüamiidkiudude — aniidi tootmist.

Saadud värvusetu polükondensaat-mass lahustatakse lämmastiku atmosfääris ja sulatis surutakse läbi düüside. Mainitud operatsioone tuleb teostada inertsete gaaside atmosfääris, et vältida igasuguseid oksüdeerivaid toimeid. Düüse, mille avade läbimõõt on 0,47 mm, kuumutatakse elektriliselt 220°C.

Niidid keritakse trumlile, kusjuures teostatakse veel külmalt venitamist, mille tõttu saadavad kiud pikenevad 3—4-kordseks võrreldes kiu esialgse pikkusega. Molekulide korrastamisega pikitelje suunas suureneb oluliselt kiu mehaaniline tugevus. Venitamata läiketa kiud peale venitamist omandavad kõrge läike ja suurepärase elastsuse.

Omadused. Nailon on leeliste suhtes võrdlemisi püsiv, mineraalhapete suhtes on ta aga eriti tundlik, ainult tugevasti lahjendatud hapete suhtes on ta püsiv. Orgaanilised happed ei toimi külmalt, välja arvatud sipelghape ja vähesel määral ka äädikhape, mis avaldavad nailonile lahustavat toimet. Ka kloroform lahustab nailoni. Enamik ülejäänud orgaanilisi lahusteid, nagu

bensool, süsiniktetrakloriid, alkohol, atsetoon ei lahusta nailonit. Nailon omab väga väikest veeimavusvõimet, mis on umbes 4%. Keevas vees tõmbub kiud kokku. Seda kiu kokkutõmmet saab vältida, kui teda käsitatakse auruga 120°C juures või keeva veega, kusjuures kiud on väljavenitatud olekus. Kangast saab kuumal pinnal käsitada. Selliseid võtteid kasutatakse ka teiste kiudude — perloni, polüakrüülnitriili ja terüleeni juures. Nailonkiud sulavad 250°C juures.

Nailoni eritugevuse väärtus kuivalt on 46—67 kg/mm², milline ületab loodusliku siidi vastava väärtuse. Märgtugevus on 90%, erikaal on 1,14. Päikesevalgus toimib kiu tugevust vähendavalt. Nailonkiudude, eriti sukkade ja kootud esemete värvimiseks kasutatakse tsellitoon-värvaineid, niisiis dispergeeritud atsetaatkunstsiidi värvaineid, eriti pesukindlaid värvinguid saadakse palatinehtvärvainetega. Hapud värvained on vähem sobivad. Nailoni võib kergesti ära vahetada atsetaatsiidiga. Vahe tegemiseks kasutatakse jää-äädikat, milles atsetaatsiid lahustub juba külmalt, nailon aga kuumalt. Peale lahuse jahtumist eraldub polüamiidkiud valge geelina. Peale selle lahustub atsetaatkiud atsetoonis, nailon ei ole selles lahustuv.

Nailon on leidnud laialdast kasutust naistesukkade ja -pesu valmistamisel, oma kõrge hinna tõttu pole ta veel odavamaid kiude — nagu looduslikku siidi — välja tõrjunud. Nailonit kasutatakse harjaste, läbipaistvate lehtede ja isolatsioonimaterjalide valmistamiseks. Ka on nailonist valmistatud suurepärast õmblusniiti naimot ja veel mitme üksikkiu kokkusulatamisel on saadud nn. monokordniite.

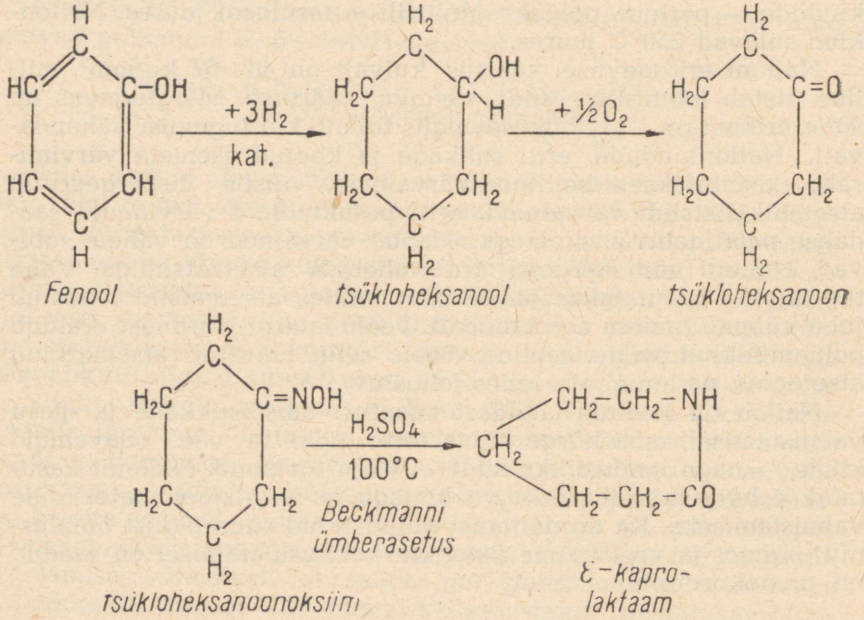
Kapron ja perlon

Kaproni ja perloni tootmine.* Kapron on nõukogude tehiskiud, perlon on aga saksa polüamiidkiud. 1939. a. tuli turule sünteetiline kiud perlon L. Tema leiutaja Paul Schlacki patent on pärit 1938. a. detsembrist. Kuigi nailon ja perlon on omadustelt peaaegu sarnased, on Saksa uurimused toimunud erinevat teed pidi.

Lähteaineks perlon L valmistamisel on kaprolaktaam — soolataoline valge aine, mida saadakse kivisöetõrvast. Fenooli hüdrogeniseerimisel, s. o. vesiniku keemilisel liitumisel saadakse fenoolist kõigepealt tsükloheksanool ning viimase oksüdeerimisel tsükloheksanoon. Reaktoris viiakse see üle tsükloheksanoonoksiimiks. Oksiimide all mõistetakse ühendeid, mida saadakse aldehüüdidest või ketoonidest, kui neile toimida hüdroksüülamiiniga NH_2OH. Antud juhul on tegemist ringitaolise tsükloheksanooni tüüpi ketooniga, koos ketoonile omase CO-rühmaga. Ta muun-

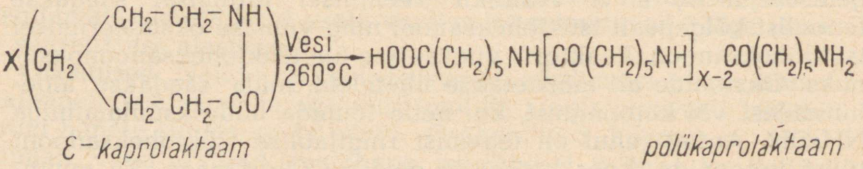
* Kaproni ja perloni tootmine on väga sarnane, mistõttu piirdutakse nende ühise vaatlemisega.

dub oksiimiks temale omase NOH rühmaga. Oksiimist väävelhappe toimel tekib kõigepealt toorlaktaam, sellele järgneval destillatsioonil saadakse kaprolaktaam, mis on otseseks perloni saamise lähteaineks. Eelöeldut saab edasi anda reaktsiooni skeemiga:

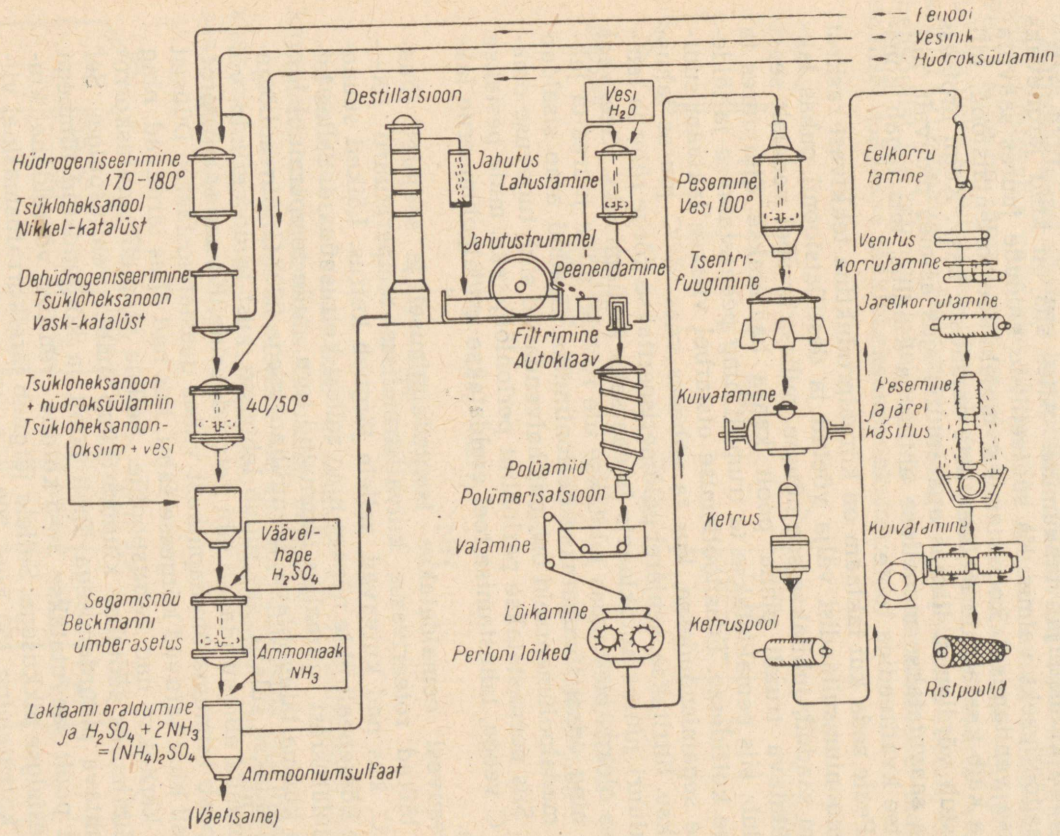


Nagu selgub viimasest kahest struktuurvalemist, on viimaste liikmed oma empiirilistes valemites identsed, ainult oksiimi NOH on naabruses oleva C-aatomi suhtes ümberasetunud. Siin räägitakse Beckmanni ümberasetusest.

Laktaami sulatatakse kateldes, milles on vertikaalsed kuumutustorud, samades kateldes teostatakse vastavate katalüstide juuresolekul polümerisatsiooni. Siit liituvad 100—200 laktaami molekuli pikaks ahelmolekuliks



Ka siin leiame polüpeptiidsidet —CO—NH—, nagu loodusliikes loomsete kiudainete — villa ja siidi — ning valkude keemili-



Joon. 17. Polüamiidsiidi (perlon, kapron) tootmise skeem.

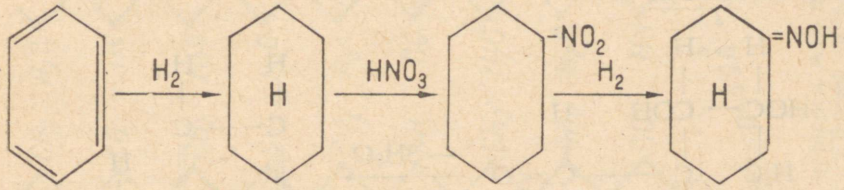
ses struktuuris. Sulatisest kedratakse suurte tõmbekiiruste juures kiudusid. Düüsist 250° C temperatuuril väljuvad kiud keritakse poolidele. Esialgne kiud omab suure venivuse, umbes 400—500%, mille tõttu tuleb neid vastavalt venitada. See järgneb teatud punktini, mille juures saavutatakse ühtlane venitus, ning sellele järgneb kiumaterjali tahkumine. Alles siis on kiud järgnevaks edasitöötluseks valmis. Ka sünteetiliste kiudude juures saavutatakse venitamisel korrastamata molekulide orientatsioon, millega käib kaasas kiu mehaaniliste omaduste kasv. Kogu protsess teostub võrdlemisi lihtsas aparatuuris igas astmes pidevalt, millega saavutatakse menetluse ühtlus ja kindlus, mis tagab konstantse kvaliteediga toote.

Peale seda kui laktaam on kõrvalproduktina tekkivast raskest ammooniumsulfaadist välja võetud ja destillatsioonil puhas laktaam saadud, juhitakse see nõusse, millest ta veel vedelalt seest jahutatava trumli pinna poolt kaasa haaratakse. Siinjuures ta tardub, siis eemaldatakse ta trumlilt ning peenestatakse ja täidetakse kottidesse. Edasitöötlemise otstarbel viiakse laktaam suurtesse segamisnõudesse, kus ta väheses vees 95° C juures lahustatakse, filtritakse, seejärel polümeriseeritakse kõrge rõhu ja temperatuuri juures autoklaavis lineaarseks polüamiidiks. See veel sitkes olekus olev mass juhitakse üle rullide, mille juures ta jahtub, ning edasi tõmmatakse perlonlindiks. Saadud aine sisaldab veel madalpolümeerseid osi, mis halvendavad siidi tugevuse omadusi. Siis peenestatakse perlonlint perlonlõigeteks, mida pestakse 100° C veega, lahustamise teel eraldatakse madalpolümeerne laktaam.

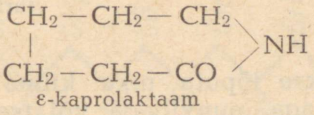
Pesuvesi eemaldatakse tsentrifuugimisel ja seejärel jõuavad lõiked roteerivasse kuivatistrumlisse temperatuuril 100—120° C, kus nad kuivavad, sellele järgneb ketrus. Lõiked suunatakse kõigepealt ühte nõusse ning sellest ketrusnõusse. Selles leidub sulatusrest, spiraaliks tõmmatud toru, mille temperatuur hoitakse kuuma läbivoolava difenüüliaurudega 280° C juures. Lõigetest saadakse sulatis, see tilgub lehtrisse, kust ta doseerimis- või surupumba abil surutakse läbi ketrusdüüside. Ka see sulatusprotsess peab toimuma õhuhapnikust vabas gaasiatmosfääris. Düüsist tulevad kiud satuvad kõrgesse šahti, kus nad õhus tarduvad, ning edasi keritakse nad ketruspoolile. Sellele järgneb venituskorrutus. Siinjuures seotakse kiudude kimp ümber venituspulga. Sel teel antava pidurdamisega ühelt poolt ja kõrgendatud tõmbega teiselt poolt saavutatakse 3—5-kordne venitus võrrelduna kiudude esialgse pikkusega. Sellele järgneb järelkorrutusmasinal viimane korrutamine 150 kuni 300 pööret minutis aukudega poolikehal, millele suunatakse 80° C pesuveejuga, millega kõrvaldatakse viimased laktaamijäägid. Lõpuks siid kuivatatakse ja siis keritakse ristpoolidele. Mis puutub perloni valmistamiseks vajalikku toorainete baasisse, siis on veel teisi menetlusi arendamisel.

Suurtehnilisest seisukohast eriti puhas fenool võib veel olla mõnikord kitsaskohaks. Seetõttu on katseid tehtud perloni valmistamiseks teisi tooraineid kasutada. Mainitakse menetlusi, kus lähtutakse bensoolist, furfuroolist või ka atsetüleenist ja formaldehüüdist.

Kaprolaktaami süntees bensoolist. Teatavasti võib kaprolaktaami sünteesiks vajalikku sünteetilist fenooli saada bensoolist. Peale selle on tuntud veel meetod, kus kaprolaktaami sünteesi lähteaineks kasutatakse otseselt bensooli. Siinkohal väärib märkimist Grundmanni ja Haldenwangeri poolt kirjeldatav skeem, kus bensoolist üle nitrotsükloheksaani ja osalisel katalüütilisel taandamisel saadakse tsükloheksanoonoksiim:



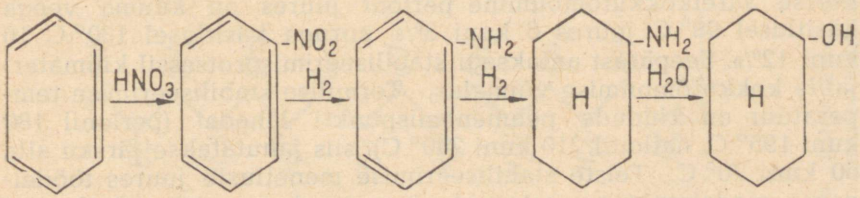
bensool — tsüklo-heksaan — nitro-tsüklo-heksaan — tsükloheksa-noonoksiim



ε-kaprolaktaam

Käesoleval seitseaastakul hakatakse ka Nõukogude Liidus kaprolaktaami tootmiseks kasutama bensooli.

Veel on võimalus bensoolist üle aniliini sünteesida tsükloheksüülamiini ja viimase katalüütilisel seebistamisel on võimalik saada tsükloheksanooli:

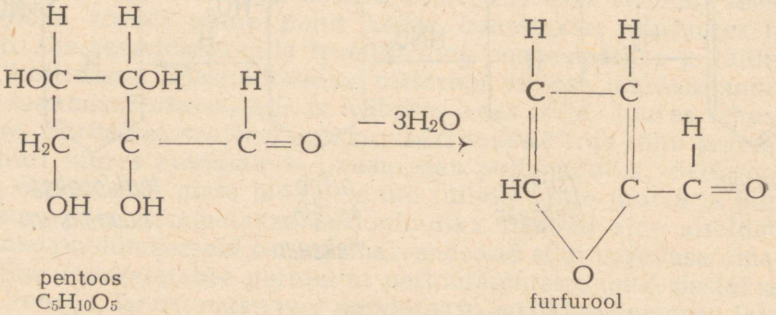


bensool — nitro-bensool — aniliin — tsüklo-heksüül-amiin — tsüklo-heksanool

Aniliini toodetakse tänapäeval suurtööstuslikus ulatuses, mille tõttu toodetaksegi temast suurtes kogustes kaprolaktaami.

Tsükloheksaanist on võimalik õhuga katalüütilisel oksüdatsioonil saada tsükloheksanooli ja tsükloheksanooni. Veel on teada menetlus, mille juures nitrotsükloheksaan leelisese soola kujul muudetakse suitsevas väävelhappes dispergeeritud väävli toimel otsekohe laktaamiks. Selles protsessis vaheproduktina esineva oksiimiga toimub ümberasetus.

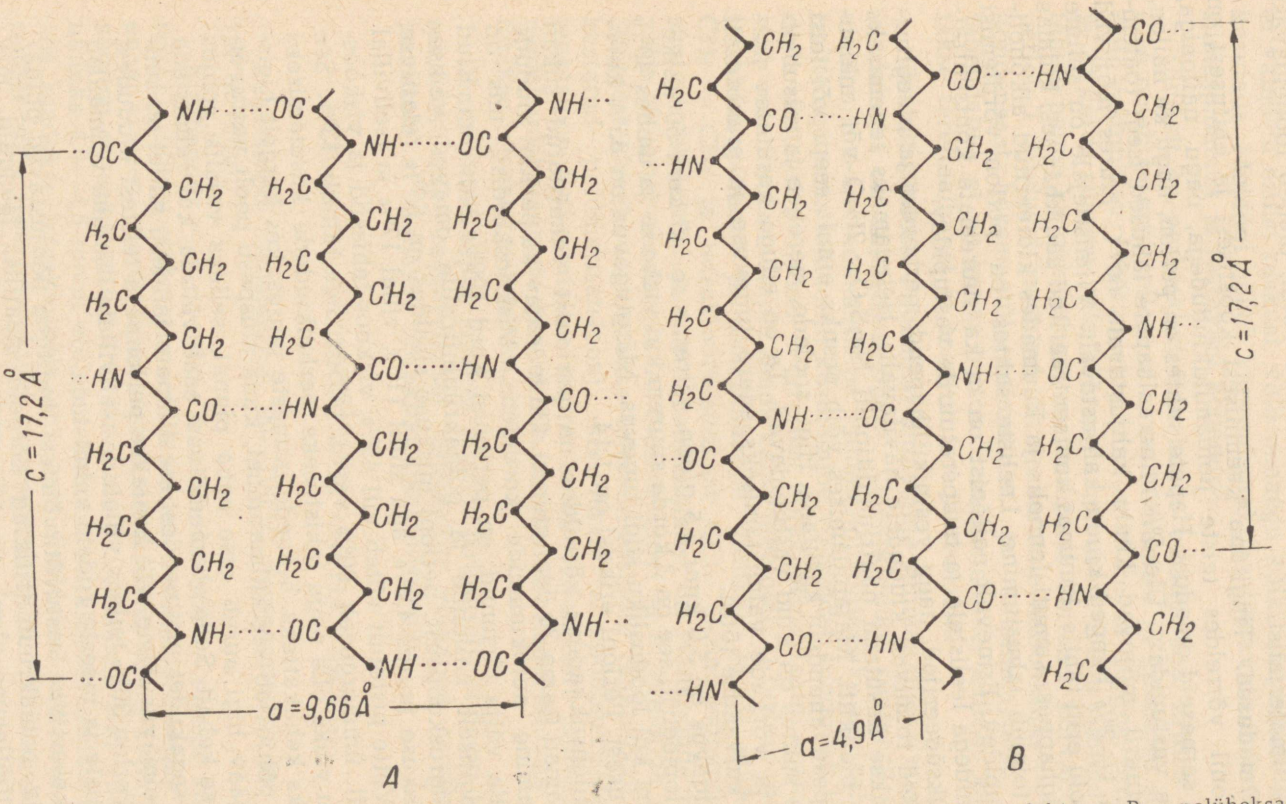
Furfurool on leiva lõhnaga vedelik, keemiliselt sarnane bensaldehüüdile. Furfurooli saadakse kliides (ladina keeles *furfur*), maisivartes, päevalilleseemnekestades, kõrkjates ja eriti lehtpuu puidus leiduvate pentooside käsitamisel lahjendatud väävelhappega keetmisel.



pentoos
$C_5H_{10}O_5$

furfurool

Perloni valmistatakse lõputa pika kiuna ehk staapelkiuna, teda võib segada villaga, puuvillaga või tsellvillaga. Sellisena antakse talle enne lõikamist olenevalt edasitöötlusest vastav säbrustus, mis hiljem ei kao. Paljudele sünteetilistele kiududele, nagu nailonile, polüakrüülnitriilile, terüleenile ja ka perlonile on omased kokkutõmbumise nähtused. Põhjus on siin selles, et kiu venitamisel saavutatakse temas pingeolukord, mille tõttu järgneval viimistlusprotsessil soojuse toimel, eriti aga värvimisel tuleb esile kiu piki kokkutõmbumine, mis põhjustab valmiskangas volte ja kortse. Järelkokkutõmbumine perloni juures on kuuma veega käsitlusel 98° C juures 6 kuni 8%, auruga käsitlusel 130° C 10 kuni 12%. Seepärast antaksegi stabiliseerimisprotsessil kiumaterjalile kokkutõmbumise võimalus. Termilise stabiliseerimise temperatuur on kiudude pehmenemispunkti lähedal (perlonil 180 kuni 195° C, nailonil 210 kuni 240° C), siis jahutatakse järsku alla 60 kuni 70° C. Teiste stabiliseerimise menetluste juures töödeldakse madalate temperatuuride juures, olgu need märgkuum- või kuumaurumenetlused. Igal juhul saadakse sellega soodus lõppstabiilsus umbes 1% kokkutõmbumisega. Millises töötlemise



Joon. 18. Polüamiidide makromolekulide asetuse skeem kristallilistes kohtades. A — polükaprolaktaam; B — polüheksametüleenadipamiid (nailon 66). Molekulidevahelised vesiniku sidemed on näidatud punktiirjoontega.

staadiumis stabiliseerimist tuleb ette võtta, oleneb töödeldavast tekstiilmaterjalist.

Omadused. Tingituna keemilisest koostisest ja ehitusest on perlonil võrreldes teiste polüamiidkiududega, nagu nailoniga, rida sarnaseid omadusi. Hapete suhtes on perlon, nagu ka nailon, vähe vastupidav. Üle 5% mineraalhapete lahused isegi toatemperatuuril mõjuvad kiudu kahjustavalt; 60° C juures mõjuvad juba 1—2% happed kiudu kahjustavalt. Viimistlejale on selline asjaolu eriti tähtis. Kuumas kontsentreeritud äädikhappes, külmas sipelghappes, samuti fenoolis ja kuumades kloreeritud alkoholides toimub lahustumine. Leeliste suhtes on perlon võrdlemisi vastupidav. Erinevalt nailonist on ta ka suuremate kontsentratsioonidega leelistele ja temperatuurile vastupidav.

Oksüdeerijad, nagu vesinikülihapend, perboraat ja pleegituslahused toimivad kiududele hävitavalt. Heledamaks tegemiseks võidakse kasutada naatriumditioniti $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ või analoogilist blankiiti. Majapidamises võib pesuks ainult seepi või teisi peenpesuvahendeid kasutada. Higi, soolade, merevee ja roisubakterite suhtes on kiud vastupidavad. Ta on eduga kasutatav purjede ja võrkude valmistamiseks suure tugevuse ja erakordselt kiire kuivamise tõttu.

Tugevus on 5,0 kuni 5,5 g/den. piires, s. o. 45 kuni 50 katkemiskilomeetrit, see on 3 korda suurem kui viskoos- ja umbes 40% suurem kui loodusliku siidi tugevus. Märgtugevus on 85% kuivtugevusest. Perloni erikaal on 1,14.

Nailonsukkadega võrreldes on perlonist valmistatud sukad tugevamad (sama 30 den. juures). On mõeldav ka perloni kiudude kasutamine autokummide kordidena. Viskooskordist, mis on puuvilla välja tõrjunud, on perlonist kord 100% tugevam. Kiud analoogiliselt nailonile ja polüakrüülnitriilile omavad väiksemat hügroskoopsust, perloni niiskuse sisaldus on 65% relatiivse õhuniiskuse juures 4,2%, aga siidil 11%, villal 17% ja tsellvillal 13%. Vette pistetult võtab vill 45%, viskoos-tehissiid ja viskoostsellvill ümmarguselt 90% vastu, perlon aga ainult 13%. See asjaolu võiks olla nagu takistuseks perlonkiudude kasutamiseks otseseks kehakatteks. Mõnede inimeste juures, kes kergelt higistavad, põhjustab see külmatunnet, kuna aluspesu poolt vastuvõtmata jääv higi aurub otse naha pinnal, selleks vajalik soojus võetakse kehalt. Seda ebameeldivust saab vältida, kui valmistada perlon-segakudet just nendest tekstiilmaterjalidest, millel on suurem veeimavusvõime, või kantakse perlonpesu teistest kiududest pesul. Perlon 30% hulgas villale ja tsellvillale lisatuna võimaldab häid naiste ja meeste riideid valmistada.

Väikesest vee vastuvõtuvõimest tingituna põhjustavad polüamiid- ja polüakrüülnitriilkiud kõrgeid staatilisi laenguid, mis nende töötlemise algul valmistasid raskusi. Seda saab vältida

vastavate avivaaži ja muude preparaatidega. Kiudude värvimine ei valmista erilisi raskusi, võib peaaegu kõiki värvainete klasse kasutada. Muidugi nõuab värvimispraktika teatavate iseärasuste silmaspidamist ja teatavaid kogemusi.

Üldiselt on perlonkiud õige heade omadustega. Erilise väärtuse omab ta eriti selles, et ta on hõõrumise ja kulumise suhtes eriti vastupidav. Hõõrumistugevus on 10 korda kõrgem puuvilla ja 20 korda suurem villa hõõrumistugevusest. Samu suhteid võib tähele panna ka paindetugevuse uurimisel. Perlon L kõrval on ka perlon T kiudusid toodetud. Ta on sarnane nailonkiule — polükondensaat heksametüleendiamiinist ja adipiinhappest. Olgu tähendatud, et on kavas perlon E valmistamine, milleks kasutatakse tereftaalhapet ja toluooli kui lähteaineid.

Õnandi süntees. Polüamiid-kiudainete rühmas üheks uuemaks kiudaineks on kujunemas õnant. Õnantkiudude sünteesil lähteaineks on ω-amiinoõnanthape. Polüamiidi sünteesiks amiinohappe (mitte aga tema laktaami) kasutamine võimaldab tunduvalt lühendada sünteesi protsessi. Võrreldes polükaprolaktaami saamisega võib ω-amiinoõnanthapet saada kahel meetodil: 1) furfuroolist üle tetrahüdropüraani ja pimeliinhappe dinitriili ja 2) etüleenist $CH_2 = CH_2$ ja tetrakloorsüsinikust CCl_4. ω-amiinoõnanthappe süntees etüleenist ja tetrakloorsüsinikust on Nõukogude Liidus välja töötatud akadeemik A. Nesmejanovi ja R. Freidlina poolt. Sünteesi aluseks kasutatakse telomerisatsiooni reaktsiooni (katkestatud polümerisatsioon), siinjuures ahelpolümerisatsiooni reaktsioon katkestatakse suure hulga regulaatori juuresolekul madalmolekulaarsete produktide staadiumis. Regulaatoriks kasutatakse tetrakloorsüsinikku.

Amiinoõnanthappe süntees toimub järgmiselt: etüleeni ja tetrakloorsüsiniku reageerimisel initsiaatori võihappe asodinitriili juuresolekul saadakse tetraklooralkaanide segu:

$$nCH_2 = CH_2 + CCl_4 \xrightarrow{\text{initsiaator}} Cl(CH_2CH_2)_nCCl_3$$

Reaktsiooni teostatakse 90—100° C temperatuuril ja 100—150 at rõhul.

n tähendus — s. t. tetra-alkaanide koostis — oleneb süsiniktetrakloriidi ja etüleeni moolide suhtest reaktsiooni segus. Mida enam etüleeni moole tuleb süsiniktetrakloriidi mooli kohta, seda suurem on saadavate tetra-alkaanide molekulkaal. Kui võetakse näiteks 4,0—4,5 mooli etüleeni 1 mooli tetrakloorsüsiniku kohta, siis saadakse tetraklooralkaane, mis sisaldavad alkaane $n = 2$ umbes 40% (rea produktide kogusummast), $n = 3$ umbes 30%, $n = 4$ umbes 15%, $n = 5$ umbes 10%.

Etüleeni polümerisatsioonil tetrakloorsüsiniku või kloroformi juuresolekul, kus initsiaatoriks (ergastajaks) kasutati bensoüülperoksüüdi, saadakse polümerisaadid. Polümerisatsiooni reaktsioonides klooriühendite või aktiivse vesinikuga ühendite kaasreageerimine tehti esmakordselt kindlaks I. W. Breitenbachi poolt.

Kasvava ahela radikaal reageerib näiteks tetrakloorsüsinikuga, kusjuures ühe kloori aatomi väljaastumisel moodustub alküülradikaal CCl_3. See trikloormetüülradikaal reageerib etüleeniga uuesti.

$$R._x + Cl — CCl_3 \rightarrow R_xCl + .CCl_3 \qquad R = \text{etüleen}$$
$$.CCl_3 + {}_xR \rightarrow Cl_3 — CR._x$$

See reaktsioon kulgeb väga sagedasti üksteise järel

$$CCl_3R._x + ClCCl_3 \rightarrow CCl_3R_xCl + .CCl_3,$$

summaarselt kulgeb järgmine protsess

$$Cl_3CCl + {}_xR \rightarrow Cl_3\,R_xCl$$

Nagu juba mainitud, saadakse telomerisatsiooni reaktsioonil mitte individuaalühend, vaid mitme ühendi segu. Niisiis tuleb mõelda ratsionaalse ja ökonoomse meetodi väljatöötamisele, mille juures kasutatakse ära kõik reaktsiooni saadused-klooralkaanid. Tetraklooralkaanide eraldamist teostatakse vaakuumdestillatsioonil.

Amiinoõnanthappe tootmiseks kasutatakse 1,1,1,7-tetrakloorheptaani, mis moodustab 30% kõikidest saadavatest klooralkaanidest. 2 · 1,1,1,7-tetrakloorheptaanist kontsentreeritud väävelhappega kuumutamisel saadakse 90—100° juures kloorõnanthape:

$$Cl(CH_2)_6CCl_3 \rightarrow Cl(CH_2)_6COOH$$

Kloorõnanthappest ammoniaagi vesilahuse toimel 100° C temperatuuril ja 5—6 at rõhul saadakse amiinoõnanthape:

$$Cl(CH_2)_6COOH \rightarrow H_2N(CH_2)_6COOH$$

Saadud happe lisanditest puhastamisel kasutatakse ioonvahetajaid. Eeltoodud skeemi kohaselt saadakse 1,1,1,9-tetrakloornonaanist amiinopelargoonhapet $H_2N(CH_2)_8COOH$ ja 1,1,1,11-tetrakloorundekaanist — ω-amiinoundekaanhapet. Need amiinohapped on samuti polüamiidide sünteesiks kasutatavad.

Amiinoõnanthappe polükondensatsiooni teostatakse 250—260° (polümeer õnandi sulamistäpp on 225°) samades aparaatides, kus saadakse kapronit ja nailonit (aniidi). Kuna polüamiinoõnanthape on küllaltki kõrge termilise stabiilsusega analoogiliselt kapronile, siis võib teda toota pideval protsessil. Erinevalt polükaprolak-

taami saamise protsessist polüamiinoönanthappe sünteesil tekkiv polümeer ei sisalda peaaegu üldse madalama molekulkaaluga fraktsioone (kõigest 1% veeslahustuvaid ühendeid). Viimase asjaolu tõttu on polüamiidönant parem kui polüamiidkapron. Kui tahetakse polüamiidönanti toota perioodilisel menetlusel sulast polüamiidmassist valmistatud linti, samuti nailoni-tüüpi polüamiidi tootmisel pole vaja peenikesi tükikesi ekstraheerida.

Amiinoönanthappe polükondensatsiooni protsessi juures polüamiidi valmistamiseks vajaliku molekulkaaluga polümeeri saamiseks tuleb kasutada stabilisaatoreid. Stabilisaatorina kasutatakse äädikhapet või adipiinhapet.

Tabelis 16 on toodud olulised andmed mitmesugust tüüpi polüamiidide valmistamiseks.

Polüamiid 610 ja rilsan. Viimastel aastatel on hakatud polüamiidide sünteesi jaoks kasutama ka taimse päritoluga lähteainet, ja nimelt riitsinusõli. Ameerika Ühendriikides valmistatakse riitsinusõlist tööstuslikus ulatuses sebatsiinhapet $HOOC \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$, mida kasutatakse nailon 610 (sebatsiinhappe ja heksametüleendiamiini polükondensaadi) tootmiseks. Nailon-kiudaine 610 omab kõrgendatud tugevusomadusi, mille tõttu seda kasutatakse mitmesuguste harjade ja reketikeelestute valmistamiseks. Riitsinusõli on ritsinoolhappe glütseriinester (ritsinoolhappeglütseriid), millest 250° C juures naatriumhüdroksüüdiga käsitlemisel saadakse glütseriini ja ritsinoolhapet. Viimase lõhustamisel saadakse oktanool-2 ja sebatsiinhape.

$$\text{Riitsinusõli} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{glütseriin}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH} +$$

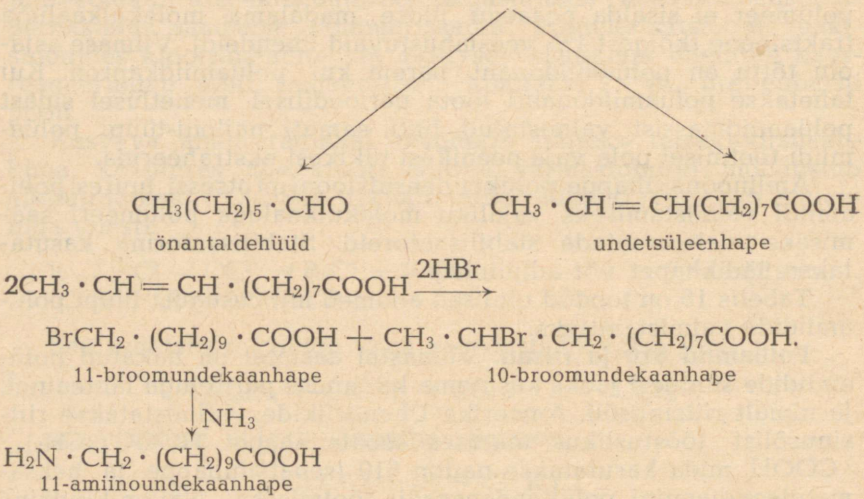
$$+ CH_3 \cdot \underset{\text{ritsinoolhape}}{(CH_2)_5CHOH \cdot CH_2CH = CH \cdot (CH_2)_7COOH}$$

$$\xrightarrow{NaOH,\ H_2O}$$

$$\underset{\text{oktanool-2}}{CH_3 \cdot (CH_2)_5CHOH \cdot CH_3} + \underset{\text{sebatsiinhape}}{HOOC \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH}$$

Riitsinusõlist võib saada hiljuti välja töötatud menetluse alusel tööstuslikus ulatuses 11-amiinoundekaanhapet, mis on Prantsusmaal toodetava polüamiidi rilsani lähteaineks. Ritsinoolhappe või tema etüül- või metüülestrite kuumutamisel kuni 300° C (100 mm Hg samba rõhul) laguneb ta önantaldehüüdiks ja undetsüleenhappeks, mida järgnevalt destilleeritakse. Hapet ja aldehüüdi eraldatakse veeauruga destillatsioonil. Undetsüleenhapet töödeldakse broomvesinikuga (HBr) bensoüülperoksüüdi juuresolekul, seejuures saadakse 11-broomundekaanhapet 10-broomundekaanhappe kõrval.

11-broomundekaanhappe reageerimisel ammoniaagiga saadakse 11-amiinoundekaanhapet:



11-amiinoundekaanhappest polükondensatsioonil saadud polüamiid sulab 185° C juures, s. t. tunduvalt madalamal temperatuuril kui nailon- ja perlontüüpi polüamiidid.

Keemiliselt kujutab ta endast polüamiinoundekaanhapet, mida tähistatakse polüamiid-11-ga. Polüamiinoundekaanhappest valmistatud kiudusid nimetatakse rilsaniks.

Nailon- ja perlontüüpi polüamiidide kõrval tuntakse niisiis rilsan-tüüpi polüamiidi.

Rilsani omadused. Erikaal on 1,04—1,10 g/cm³, niiskuse sisaldus 65% relatiivse õhu niiskuse juures on 1,35%, kiu eritugevus on 50 kg/mm², katkemisvenivus on 12—14%.

Polüamiidide terminoloogia. Polüamiid-kiudained on sellised sünteetilised kiudained, mida saadakse diamiinide (kaks NH_2 rühma molekulis) dikarboonhapete (kaks karboksüülrühma molekulis) polükondensatsioonil ehk ω-amiinokarboonhapete autopolükondensatsioonil (laktaamide polümerisatsioon) tekkinud kõrgmolekulaarsetest ainetest.

Sagedasti esineb võõrkeelses (eriti ameerika) kirjanduses ja mõnikord ka nõukogude liidu tõlkekirjanduses mitmesuguste polüamiidide tähistusviise, kus arvudega tähistatakse lähteainete molekulides süsiniku aatomite arvu või kopolümeere (segapolümeere, kusjuures esikohal on suurem komponent). Nii tähistavad alltoodud tähistusviisid

polüamiid 6 (nailon 6) . . . . polüamiid amiinokapronhappest ehk ε-kaprolaktaamist,
polüamiid 7 (nailon 7) . . . . polüamiid ζ-önantolaktaamist,

Sünteetiliste kiudainete tootmiseks kasutatavate polüamiidide valmistamise tingimused ja mõningad omadused (Z. A. Rogovini järgi)

Tingimused ja omadused	Kapron, perlon	Nailon (aniid)	Õnant
Polüamiidi sünteesiks kasutatav monomeer . .	Kaprolaktaam	AH-sool	Amiinoõnanthape
Monomeeri saamiseks kasutatav tooraine . . .	Fenool, bensool, tsükloheksaan	Fenool, bensool, tsükloheksaan, furfurool, atsetüleen	Etüleen ja tetrakloorsüsinik
Polüamiidi sünteesi meetod	Tsükli muundamine lineaarseks polümeeriks	Polükondensatsioon	Polükondensatsioon
Polüamiidi sünteesi protsessi põhilised parameetrid:			
1) aeg	10—16 tundi (leelisese katalüsti kasutamisel 5—15 minutit)	10—15 tundi	8—10 tundi
2) temperatuur °C . . .	250—260	270—280	250—260
3) aktivaatorite või katalüstide olemasolu . .	ja	ei	ei
4) stabilisaatorite olemasolu	ja	ja	ja
Võimalus kiudude saamiseks pideval protsessil	ja	ei	ja
Lahustuvate madalmolekulaarsete fraktsioonide hulk polümeeri kaalust %	10—12	0,5—1	0,5—1
Polüamiidi omadused:			
1) sulamistäpp °C . . .	215	255	225
2) kuumuskindlus . . .	kõrge	madal	kõrge
3) polümerisatsiooni aste	150—200	80—100*	150—200
4) erikaal	1,14	1,14	1,14

* kui aluseks on võetud elementaarne lüli — $CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH$—.

polüamiid 11 (nailon 11) . . . polüamiid ω-amiinoundekaanhappest,

polüamiid 6.6 (nailon 66) . . . polüamiid heksametüleendiamiinist ja adipiinhappest, (tavaline nailon, Nõukogude Liidus aniid)

polüamiid 6.10 (nailon 610) . . polüamiid heksametüleendiamiinist ja sebatsiinhappest,

polüamiid 6.6/6 (nailon 66/6) kopolümeer (segapolüamiid) AH-soolast (adipiinhappest ja heksametüleendiamiinist) kopolümeer ning -amiinokapronhappest.

2. POLÜVINÜÜLKLORIIDKIUD

Sünteetilistest kiudainetest on polüvinüülkloriidkiud üks vanimaid. Süsinikuahelaga lineaarsetest polümeeridest — see on kiudu moodustavaist polümeeridest on polüvinüülkloriid üks kättesaadavamaid ja odavamaid.

Lähteainet vinüülkloriidi võib saada väga lihtsatest toorainetest — lubjast, söest, veest ja kloorvesinikust. Elektriahjudes saadakse lubjast ja koksist kaltsiumkarbiid ning kõrvalsaadusena süsinikoksüüd ehk vingugaas.

$$\underset{\text{põletatud lubi}}{CaO} + \underset{\text{koks}}{3C} \rightarrow \underset{\text{kaltsiumkarbiid}}{CaC_2} + \underset{\text{süsinikoksüüd}}{CO}$$

Vee toimel saadakse kaltsiumkarbiidist atsetüleen ja kustutatud lubi

$$\underset{\text{atsetüleen}}{CaC_2} + \underset{\text{vesi}}{2H_2O} \rightarrow \underset{\text{atsetüleen}}{C_2H_2} + \underset{\text{kaltsiumhüdroksüüd (kustutatud lubi)}}{Ca(OH)_2}$$

Gaasiliste ainete atsetüleeni ja kloorvesiniku reageerimisel ja keemilisel liitumisel saadakse vinüülkloriidi

$$\underset{\text{atsetüleen}}{C_2H_2} + \underset{\text{kloorvesinik}}{HCl} \rightarrow CH_2 = \underset{\text{vinüülkloriid}}{CH(Cl)}$$

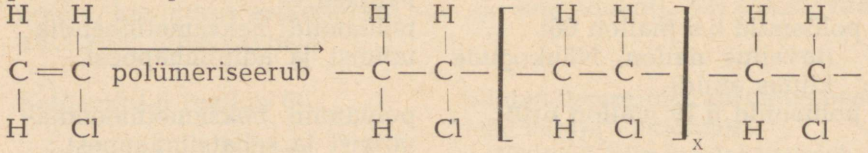
Viimase reaktsiooni juures katalüstiks (reaktsiooni kiirendajaks) on elavhõbekloriidi vesilahus.

Üheks odavamaks atsetüleeni saamise lähteaineks on maagaas, mis olenevalt leiukohast sisaldab peamise komponendina lihtsat süsiniku ja vesiniku ühendit — metaani.

Atsetüleeni saamist metaanist kujutab alljärgnev reaktsiooni võrrand:

$$2CH_4 \rightarrow HC \equiv CH + 3H_2 - 97 \text{ kcal/mool}$$

Vinüülradikaali all mõistetakse $CH_2 = CH-$. Vinüülkloriid polümerisatsiooni protsessil katalüstide toimel annab polümeerse produkti — polüvinüülkloriidi



Tekib kõrgmolekulaarne ahelataoline ühend, kus ahela moodustavad süsiniku aatomid, millega on seotud vesiniku ja kloori aatomid. Polüvinüülkloriid on valge pulber, mis laseb ennast mitmesugusel plastmasside tööstuses tuntud viisil töödelda. Polüvinüülkloriid on termoplastiline, s. t. kuumuses pehmenev ja vormitav kunstvaik, mida tuntakse juba 1930. a. alates igeliidi nime all.

Polüvinüülkloriidi saamise protsessi alused on loodud 1912. a. vene teadlase Ostromõsslenski poolt.

Polüvinüülkloriid on küllaltki suure molekulkaaluga aine, mis laseb eeldada vastupidavate kiudude saamist. Juba 1913. a. väljendas Klatte arvamust, et polüvinüülkloriidist võiks saada kiudainet, kuid tema poolt tehtud ettepanek ei leidnud pikemat aega realiseerimist.

1931. a. tehti Huberti poolt Wolfenis (Saksamaal) esimesi katseid polüvinüülkloriidist märjal menetlusel kiudude saamiseks. Polüvinüülkloriid lahustati tsükloheksanoonis, saadud lahus juhiti ketrusdüüsidest vanni, mis sisaldas 30% äädikhappelahust. Hiljem, s. o. 1934. a. saadi küll soovitud omadustega polüvinüülkloriidkiude PeCe, kuid majanduslikult osutus see meetod ebatasuvaks ja ei leidnud ulatuslikku rakendust. Esmakordselt demonstreeriti polüvinüülkloriidi avalikkusele Leipzigi kevadmessil 1939. aastal.

Järgnevalt töötati 1941. aastal Prantsusmaal välja meetod rovüülkiudude saamiseks polüvinüülkloriidist. Rovüülkiudude saamiseks lahustati polüvinüülkloriid-vaik atsetooni ja väävelsüsiniku segus. Sellisest lahusest kedrati kiud kuival meetodil. Mainitud protsessi puuduseks on lahustite atsetooni ja väävelsüsiniku plahvatusohtlikkus ning väävelsüsiniku mürgisus (toksilisus). Vaatamata mainitud protsessi puudustele toodetakse veel käesoleval ajal Prantsusmaal rovüülkiude.

Polüvinüülkloriidi lahustuvust mitmesugustes lahustites õnnestus tõsta tema täiendav järelkloreerimine. Järelkloreerimisel tetraklooretüleenis 90° C juures võib kloori sisaldust soovi kohaselt kuni 80% (kaaluliselt) tõsta, kusjuures ka sulamistäpp tõuseb 80° C võrra. Järelkloreeritud polüvinüülkloriid on kõrgmolekulaarne või makromolekulaarne, poolplastiline või ka tahke mass.

Polümerisaat sisaldab normaalselt 64% kloori. Polüvinüülkloriidi 28%-line atsetooni lahus kedratakse märjal meetodil lahjast atsetooni lahusest. Ketrusele järgneb kiudude venitus. Nagu polüamiidkiudude puhul, nii ka polüvinüülkloriidkiudude venitamisel pikisihis toimub molekulide korrastamine (orienteerumine), mille tagajärjel tõusevad märgatavalt kiu tugevusomadused.

Kiuks kedratav polüvinüülkloriidi polümerisatsiooni aste on 1000 kuni 2500, mis vastab molekulkaaludele 60 000 kuni 150 000. Ketruslahuste valmistamiseks kasutatakse, olenevalt kiu ketruse

meetodist, kahte tüüpi lahuseid: 1) kuival meetodil ketramisel tetrahüdrofuraani, 2) märjal meetodil ketramisel atsetooni ja väävelsüsiniku segu.

Kuival meetodil kiu ketramist lõputa niidina või staapelkiuna teostatakse tööstuslikus ulatuses Saksa Föderaalvabariigis, Prantsusmaal ja Itaalias. Märjal meetodil saadakse polüvinüülkloriidstaapelkiudu PeCe Saksa FV-s, kusjuures kiudainet kedratakse suure düüs-venitusega selliselt, nagu saadakse vaskammoniaaksiidi. Kuival meetodil kiu ketramist teostatakse samadel masinatel, mida kasutatakse atsetaatkiudude saamisel. Kiule vajalik tugevus antakse venitusprotsessil kõrgemal temperatuuril, kusjuures järgnev venitus (ulatub 200—800%) ning termiline töötlemine tõstavad mehaanilisi omadusi suurel määral. Kuival meetodil saadakse polüvinüülkloriidist kolme tüüpi kiudaineid:

1) termovüül-staapelkiud venitatud 300—400%,
2) fibrovüül „ „ 200—300%,
3) rovüül — lõputa niit (nagu looduslik siid).

Tabel 17

Polüvinüülkloriid-staapelkiudude fibrovüüli ja termovüüli omaduste võrdlus

Kiudude omadused	Fibrovüül	Termovüül
Katkemispikkus km-tes		
kuivalt	24—27	9—12
märjalt	24—27	9—12
Pikenemine (venivuse % katkemisel)	25—30	150—180
Pehmenemise temperatuur (deformatsiooni algus)	70	100—110
Erikaal	1,39—1,40	1,38

Polüvinüülkloriid-kiudainete omadusi, mis määravad tema kasutusalad:

1) mittepõlev ja mittesüttiv;
2) kõrge keemiline püsivus, mis ületab paljusid looduslikke ja keemiliste kiudainete püsivusi hapete, aluste ja paljude lahustite suhtes;
3) väike soojusjuhtivus;
4) kõrged elektriisolatsioonilised omadused;
5) suur hõõrumiskindlus;
6) koi- ja mädanemiskindlus.

Polüvinüülkloriid-kiudude puudused:

1) madal (väike) temperatuuripüsivus (-kindlus); kiud hakkavad deformeeruma 70—75° C juures, mille tõttu neid ei saa keeta ega ka kõrgemal temperatuuril värvida. Termovüüli juures tea-

tud määral see puudus on kõrvaldamisel. Termovüüli kasutatakse segus villaga;

2) madal valguspüsivus;

3) tursumine (pundumine) vees, mistõttu esineb raskusi värvimisel;

4) kiu töötlemisel raskusi kergesti elektriseeritavuse tõttu.

Põhiliselt kasutatakse polüvinüülkloriid-kiude mitmesuguste tehnilise iseloomuga toodete valmistamiseks, nagu filterriided, kaitseriided jne.

Viimasel ajal on hakatud neist valmistama esemeid, nagu supeltrikood, pulloverid segus villaga jne. Huvitava asjaoluna on selgunud, et nn. triboelektrilise efekti tõttu polüvinüülkloriidist valmistatud pesu (Krasnaja Zarja tehas jt.) on hakatud valmistama reumaraviks.

Loetletud puuduste tõttu polüvinüülkloriid tekstiilkiudainetena ei oma nii suurt perspektiivi kui polüakrüülnitriil-kiud.

Kiudaine saamine kloreeritud polüvinüülkloriidist (kloriin, PeCe)

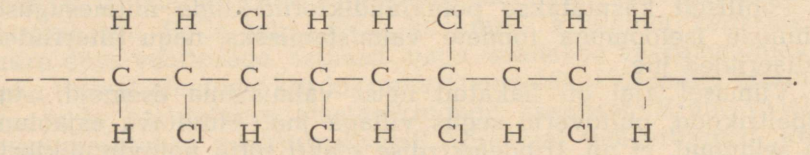
Polüvinüülkloriidi peamiseks puuduseks oli tema piiratud lahustuvus tuntud lahustites. Seda olulist puudust võimaldab vältida polüvinüülkloriidi järelkloreerimine. Makromolekulaarse polüvinüülkloriidi molekulisse täiendav kloori sisseviimine tõstab tema lahustuvust atsetoonis. Kui kloori sisaldus kloreeritud polüvinüülkloriidis ulatub kuni 65% (kaaluliselt), siis lahustub selline produkt jäägitult atsetoonis, moodustades stabiilseid viskoosseid lahuseid. Polüvinüülkloriidis kloori sisalduse tõstmisel 72—73%-ni, mis vastab ligikaudu polüvinülideenkloriidi kloori sisaldusele, muutub selline produkt atsetoonis lahustumatuks.

Polüvinüülkloriidi kloreerimist tuleb teostada tetraklooretaani või kloorbensooli lahuses. Sel puhul lahustatakse polüvinüülkloriid eelmainitud lahustites. Neis lahustites on lahustuvad ka kloreerimisproduktid. Kloreerimisprotsessi teostatakse 80—120° C juures 24—40 tunni vältel, kusjuures kloorvesiniku kõrvaldamiseks puhutakse lahusest läbi gaasilist lämmastikku.

Saksa DV-s, kus toodetakse PeCe-vaiku, kloreeritakse polüvinüülkloriidi tetraklooretaanis ($C_2H_2Cl_4$). Kloreerimisprotsessi lõppedes kloreeritud lahust jahutatakse —10 kuni —20° C ja selle järel sadestatakse täiendavalt kloreeritud polümeerprodukt metanooliga (puupiiritusega) välja. Väljasadestatud polümeeri filtritakse ja kuivatatakse pöörlevas vaakuumtrumlis 70° C juures 24 t. vältel.

Kui teostada polüvinüülkloriidi kloreerimise protsessi kloorbensooli lahuses, siis selles kulgeb protsess märksa kiiremini, milleks kulub 7—9 tundi. Kloreerimise protsessi lõppemise järel

surutakse saadud perkloorvinüüli lahus kloorbensoolis kuuma vette. Kloorbensool destilleeritakse koos veega ära. Lahusest orgaanilisesse lahustajasse väljasadestatud perkloorvinüül sisaldab vähem madalama polümerisatsiooni astmega polümeere ja teisi lisandeid kui vette sadestatud järelkloreeritud polümeer. Perkloorvinüüli ehitus on järgmine:



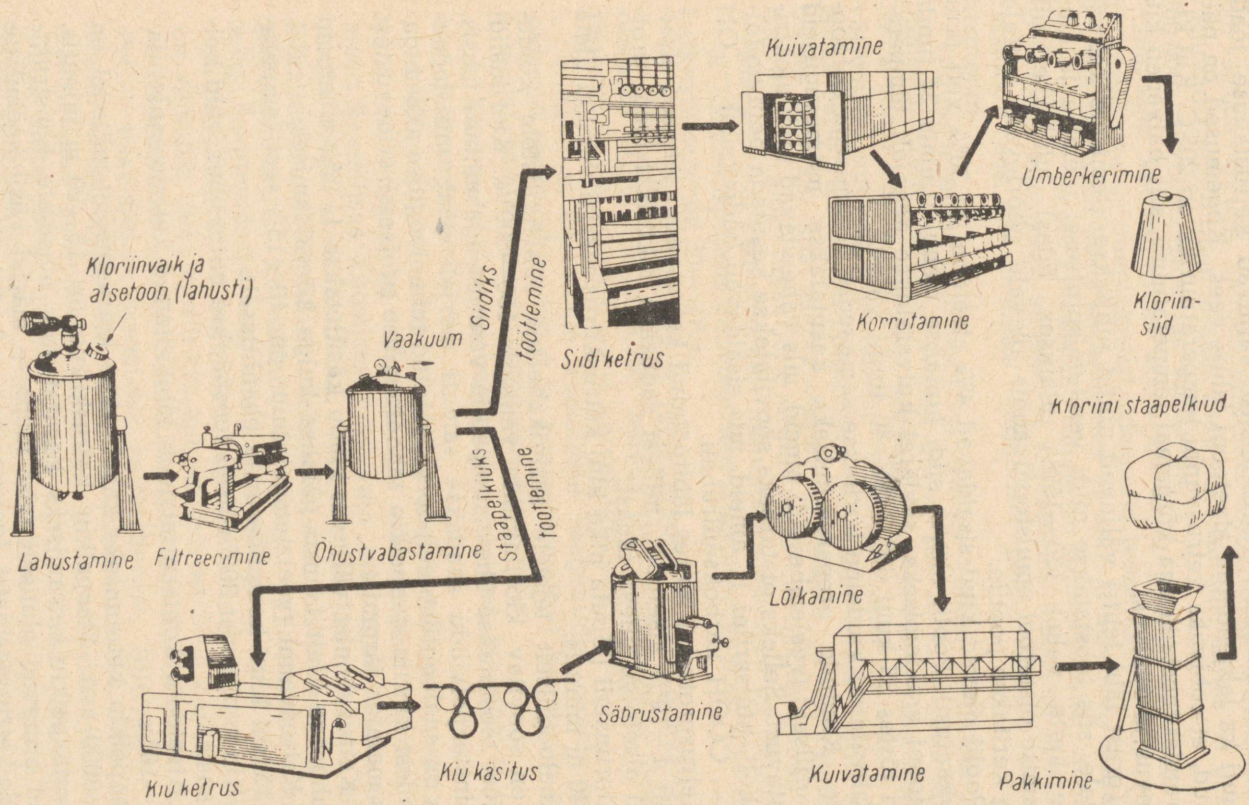
Nõukogude Liidus on hiljuti asutud tootma kloriinkiude eelpoolkirjeldatud viisil saadud perkloorvinüülist, mis sisaldab 63—65% kloori.

Perkloorvinüüli toodetakse tavaliselt samades tehastes, kus polüvinüülkloriidi. Sünteetiliste kiudainete tehastesse saabub juba kuivatatud perkloorvinüül. Kiudainete tootmiseks kasutatav perkloorvinüül peab vastama järgmistele tingimustele: kloori sisaldus 63—65%, tuhka 0,03—0,08%, raua sisaldus mitte rohkem kui 0,01%, 0,2% polümeeri tsükloheksanooni lahuse eriviskoossus 0,20, mis vastab polümerisatsiooni astmele 900—1000.

Kloriinikiu tootmise protsess on suhteliselt lihtne. Kloriini ketruslahuse valmistamiseks lahustatakse teda toatemperatuuril veevabas atsetoonis. Kiu ketramiseks osutub kohaseks 25—34% kloriini lahus atsetoonis. Ketruslahus ei tohi kokku puutuda metalse raua ega ka rauasooladega, kuna need mõjuvad kahjustavalt (koaguleerivalt) kloreeritud polüvinüülkloriidi atsetooni lahusele.

Kontsentreeritud ketruslahust tuleb paar korda filtrida ja õhumullidest vabastada. Selle järel juhitakse lahus ketrusmasinasse. Kloriinkiu ketramist võib teostada kas märjal või kuival meetodil. Märjal meetodil kiu ketramisel on polümeeri kontsentratsioon ketruslahuses väiksem, samuti on väiksem ka ketruslahuse viskoossus. Kuival meetodil kiu ketramisel on polümeeri kontsentratsioon ketruslahuses suurem, samuti ka ketruslahuse viskoossus on suurem.

Kloriinkiu ketramist teostatakse märjal viisil, kusjuures ketrusvannis kasutatakse lahjendatud atsetooni vesilahust. Ketrusvanni atsetooni sisaldus on erinev olenevalt sellest, kas kedratakse kloriinsiidi või kloriinstaapelkiudu. Siidiketruse puhul ketrusvanni atsetooni sisaldus on 3,5—4%, staapelkiu puhul kuni 8—10%. Atsetooni kadude vältimiseks kloriinkiu ketramist teostatakse märjal viisil 20° C juures. Kloriinkiu ketrusprotsess erineb mõnevõrra teiste keemiliste kiudude ketrusprotsessidest. Niidi tee pikkus vannis ulatub 2500 mm (2,5 meetrile), mille tõttu ketramist ei teostata horisontaalses vannis, vaid vertikaalses



Joon. 19. Polüvinüülkloriid-siidi ja staapelkiu kloriini tootmise skeem G. Birgeri, V. Gruzdevi jt. järgi

2000—2500 mm (2,0—2,5 meetrilises) klaastorus. Klaastoru alumisse ossa juhitakse ketrusdüüsist väljuvad ketruslahuse joad, samuti ka lahjendatud atsetooni lahus vees. Kogemused on näidanud, et sobivaks ketrusvanni temperatuuriks on 20° C. Kui kiu ketramist teostada aga kõrgemal temperatuuril, siis halveneb kiu tugevus ja venivus.

Torust läbi lehtri väljuvad niidid juhitakse ülemisele ketruskettale, siis teostatakse niidi venitamisprotsessi ülemise ja alumise ketta vahel 130—150% ulatuses. Edasi juhitakse niit õlitamise otstarbel emulsioonivannis olevale pöörlevale kettale ning keritakse poolile.

Poolil olevad kiud sisaldavad 4% atsetooni ja 30% vett (kiu kuivkaalust). Poolil olevat siidi hoitakse tsehhi ruumis 24 tundi atsetooni eraldamiseks, seejärel kuivatatakse aegajalt temperatuuri tõstes 35 kuni 60° C 30—40 tunni vältel.

Kuivatatud kiudaine keritakse samaaegse õlitamisega ristpoolidele. Kiudude prepareerimiseks kasutatakse mitmesuguseid hüdrofiilseid (veelembeseid) aineid, mis vähendavad niidi elektriseeritavust. Selleks otstarbeks soovitatakse kasutada polüvinüülalkoholi, glütseriini jt. aineid, mis sisaldavad hüdroksüül — OH või — COOH karboksüülrühmi.

Ketrusprotsessi juures läbitöötatud ketrusvanni lahused sisaldavad 4—10% atsetooni, millest saadakse rektifikatsiooni protsessil atsetooni uuesti tagasi.

Kloriinsiidi (lõputa pika kiu) ketruskiirus märjal viisil ei ületa 30—40 m minutis.

Analoogiliselt teistele süsinikahelaga sünteetilistele kiududele on soovitav kloriinkiudu venitada 150—300%. Kloriinsiidi venitust teostatakse ühes, staapelkiu venitust aga mitmes faasis. Kloriinstaapelkiudu saadakse samuti märjal viisil, mis mõnevõrra on analoogiline eelpoolkirjeldatud tehnoloogilise skeemiga. Mõnedest kloriin-staapelkiu tehnoloogilise protsessi erinevustest võiks mainida järgmisi:

1. Ketrusvannist väljuvat kiudu käsitletakse 1—2% atsetooni vesilahusega kiult lahusti põhilise hulga kõrvaldamiseks.
2. Ketrusvanni (vee) temperatuur on 13—15°, sest temperatuuri tõusul kiud koaguleeruvad ebaühtlaselt.
3. Kiu venitamist 300%-liselt teostatakse mitte ühes, vaid kolmes faasis.
4. Atsetooni kontsentratsioon läbitöötanud ketrusvannis ulatub 8—10%.

Staapelkiu ketramiseks kasutatakse ketrusdüüse, milledel on 2000—3000 ava. Staapelkiu ketruskiirus on 15—20 m minutis. Kloriinstaapelkiu ketramiseks kasutatavate masinate konstruktsioonid erinevad oluliselt teist tüüpi — märjal viisil keemiliste kiudude ketrusmasinaist. Igal masinal on 6—8 radiaalselt asetatud sektsiooni. Igas sektsioonis on 13 ketrusdüüsi. Kui kasutada

2500 avaga ketrusdüüsi, siis sektsioonist väljub kaabel, mis sisaldab 30 000—32 000 elementaarkiudu. Üksikutest sektsioonidest väljuvad kaablid ühendatakse üldiseks kaabliks, milles on umbes 200 000—250 000 elementaarset kiudu.

Sarnase ketrusmasina konstruktsiooni juures on niidi tee pikkused vannis ühepikkused. Masinate teenindamine on lihtne. Iga sektsioon on hästi kapseldatud, et vältida atsetooni kadusid, ning omab veel kohalikku tõmmet. Ketrusdüüsile antakse 40 l tunnis ketrusvett selleks, et reguleerida atsetooni kontsentratsiooni vees, mis masinast väljumisel peaks omama $9 \pm 1\%$ atsetooni.

Üldine masina sektsioonidest väljuv kaabel juhitakse töötlemisele. Kiudu pestakse kolmel korral 20—25° C ja ühel korral 50° C sooja veega atsetooni kõrvaldamiseks. Peale igast vannist väljumist kiudusid venitatakse valtside vahel 25—30%, vesi tsirkuleerib vastuvoolu põhimõttel. Siis seebitatakse kiude, surutakse kuivaks, siis säbrustatakse, lõigatakse ja kuivatatakse. Kuivatamist teostatakse järk-järgult nagu kloriinsiidi puhul.

Märjal viisil kedratud kloriinkiudude omadused on järgmised:

1. Katkemispikkus kilomeetrites (kuivas olekus) on 15—25 km, katkemisvenivus 20—40%.

2. Kiud on hüdrofoobsed (vett äratõukavad), normaalse õhu niiskuse puhul on niiskuse imavus 0,1—0,15%, mille tõttu kiu tugevus ja venivus märjas ja kuivas olekus ei muutu.

3. Kiud on enamikule keemiliste reagentide toimele vastupidavad (eriti lahjendatud ja kontsentreeritud hapete ja aluste toimele), samuti ka mikroorganismide toimele.

4. Kiud pole temperatuuri suhtes püsivad, 90—100° C juures nad deformeeruvad.

5. Kiud pole ilmastiku (valguse ja muude) suhtes vastupidavad, mille tagajärjel väheneb kiu mehaaniline tugevus. Polümeeri keemilises koostises toimuvate muudatuste tõttu eraldub teatud hulgal kloorvesinikku, mille tõttu makromolekulis tekivad kaksiksidemed. Kloriinkiu valguspüsivuse tõstmiseks on vajalik lähtepolümeerist kõrvaldada madalama polümerisatsiooni astmega komponendid ning viia kiudu vähesel määral stabilisaatoreid (tioglükooli, ditioglükooli, dietüülksantogenaati jt.). Sel teel on võimalik tõsta kloriinkiu valguspüsivust 2—4 korda.

Kasutamine. Järelkloreeritud polüvinüülkloriidkiude (kloriin, PeCe) kasutatakse peamiselt kaitseriietuse, filterriiete, purjeriiete, kalapüügiriistade, vööde jm. valmistamiseks. Neid esemeid kasutatakse suhteliselt madalate temperatuuride juures, igal juhul mitte mingil juhul üle 60—75° C. Kuna järelkloreeritud polüvinüülkloriidkiud on kulumise suhtes vastupidavad, siis on hakatud neid kasutama mitmesuguste vaipade valmistamiseks. Viimasel ajal on kloriini hakatud kasutama ka riietusotstarbeks.

Teatavas mõttes uudisartiklina väärib tähelepanu kloriinist valmistatud raviv pesu. Teatavasti esineb sünteetiliste ja ka teiste vaikude kui dielektrikute juures nn. triboelektriline efekt, s. t. hõõrumisel mingisuguse keha vastu (materjal, metall) tekib tema pinnal staatiline elektrilaeng. Nii näit. kloriinist valmistatud pesu inimkehaga kokku puutudes tekib hõõrumise tagajärjel pesu pinnal elektrilaeng, mis siis teatud mõttes elektriseerib keha. Tehtud tähelepanekute alusel täheldatakse kloriinist pesu ravivaid omadusi mitmesuguste reumaatiliste haiguste (närvi-, liigestepõletike ja radikuliidi puhul).

Polüvinüülkloriid-kiududest esemete pesemisel peab samasugust ettevaatust silmas pidama kui villaste esemete pesemisel.

Polüvinüülkloriid-tooteid üldiselt värvitakse harva. Vajaduse korral toimub värvimine tselliton-värvainetega, värvimise hõlbustamiseks lisandatakse juurde eulüsiini, milline toimib polüvinüülkloriid-kiududele 70° C juures tursutavalt, mille tõttu toimub kiu värvimine märksa kergemini. Värvimisel saadakse heledamaid ja keskmisi värvitoone, kusjuures pinnavärvimisel on tegemist värvitud eseme vähese valguspüsivusega, tumedamaid ja musti värvusi ei saada üldse.

Kiudainete saamine mitmesugustest vinüülkloriidi kopolümeeridest (vinjon St, vinjon N, saran)

Paljudest vinüülkloriidi kopolümeeridest, mida on viimastel aastatel sünteesitud, väärivad tekstiilkiudainete tootmise seisukohalt tähelepanu järgmised polümeersed produktid:

1) vinüülkloriidi ja vinüülatsetaadi kopolümeer,
2) „ „ akrüülnitriili „
3) „ „ vinülideenkloriidi „

Kiudaine vinüülkloriidi ja vinüülatsetaadi kopolümeerist (vinjon St)

Vinüülkloriidi ja vinüülatsetaadi kopolümeerist valmistatud kiudaine on üks esimestest tekstiilkiudainetest, mille tootmist alustati 1939. a. vinjon St nime all. Märkimist väärib, et 1945—1948. a. toodeti vinjon St 2000 t aastas. Teiste süsinikahelatega kiudainete turule ilmumisega tema toodang aga vähenes. Protsessis kasutatavat vinüülatsetaati saadakse atsetüleeni ja äädikhappe reageerimisel:

$$\underset{\text{atsetüleen}}{CH \equiv CH} + \underset{\text{äädikhape}}{CH_3COOH} \rightarrow \underset{\text{vinüülatsetaat}}{CH_2 = CHOCOCH_3}$$

Vinüülkloriidi ja vinüülatsetaadi üheaegsel polümerisatsioonil saadakse segapolümerisaati, mis koosneb 89% vinüülkloriidist ja

11% vinüülatsetaadist (teiste andmete kohaselt 85% vinüülkloriidist ja 15% vinüülatsetaadist).

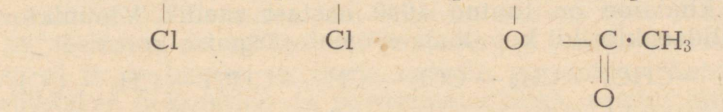
Vinüülkloriidi ja vinüülatsetaadi kopolümeeri saadakse mainitud monomeeride üheaegsel polümerisatsioonil emulsioonis, võib ka saada nende monomeeride kopolümerisatsioonil lahuses. Monomeeride kui ka saadud kopolümeeri lahustiks kasutatakse atsetooni.

Polümerisatisooni lõppemisel saadakse ketruslahus, tavaliselt 25%-line kopolümeeri lahus atsetoonis. Kiu mehaaniliste omaduste huvides on soovitav polümeeri lahusest välja sadestada neil tingimusil, kus madalama polümerisatsiooni astmega polümeerid ei sadestu lahusest. Madalama polümerisatsiooni astmega polümeeride kõrvaldamisega saavutatakse märksa tugevamate mehaaniliste omadustega kiude. Vinjon St kiu valmistamiseks kasutatava kopolümeeri molekulkaal on umbes 15 000—20 000. Kopolümeeri kloori sisaldus on 50%.

Vinjon St kiudude ketramine ei erine teistest süsinikahelaga kiudainete tehnoloogilisest protsessist. Seda kiudu kedratakse kopolümeeri atsetooni lahusest kuival viisil ketruskiirusega 150—200 m minutis läbi 0,06 mm läbimõõduga düüsi avadest. Samuti võib ketrust teostada ka märjal viisil.

Kedratud kiudu tuleb venitada 200—300% võrra esialgsest pikkusest. Kiul on tugev kalduvus kortsumisele, mille tõttu tuleb teda pikemat aega seista lasta sirutuspoolidel.

Kiudude struktuuri võib järgmisel viisil kujutada:



Atsetaatrühmade sagedus polümeerses produktis oleneb vinüülatsetaadi sisaldusest.

Vinjon St kiu omadused on paljude teiste süsinikahelaga kiudude omadustega sarnased. Selle kiu vastupidavus orgaanilistele lahustitele ja hapetele ning leelistele, samuti ka temperatuurikindlus on 30—60° C madalam kui teistel polüvinüülkloriidkiududel. Mainitud näitajate tõttu on vinjon St kiu kasutusalad märksa piiratumad.

Kiudaine vinüülkloriidi ja akrüülnitriili kopolümeerist (vinjon N)

Vinjon N kiud saadi esmakordselt 1947. aastal. Atsetoonis lahustuvate akrüülnitriili kopolümeeride saamiseks võib vinüülkloriidi asemel võtta vinülideenkloriidi. Akrüülnitriili ja vinülideenkloriidi kopolümeer omab järgmise struktuuri:

$$-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CCl}-$$

Saadud kopolümeer või segapolümeer, mis koosneb tavaliselt 40—60% akrüülnitriilist ja 60—40% vinüülkloriidist, on atsetoonis täielikult lahustuv. Uuemate tähelepanekute alusel on soovitav vinüülkloriidi asendada vinülideenkloriidiga, millisel juhul moodustuv kopolümeer omab paremaid omadusi, näit. kiu temperatuurikindlus tõuseb 10—20° võrra. Ketruslahuse valmistamiseks polümeer lahustatakse atsetoonis ning kedratakse sadestusvanni, mis sisaldab 3—5% atsetoonivesilahust, võib ka sulatist kedrata. Kedratud ja kuivatatud kiudu tuleb venitada 300—800% esialgsest kiu pikkusest.

Vinjon N toodetakse kas lõputa niidina või staapelkiuna. Kiudude veeimavus on suurem kui polüvinüülkloriidkiududel, seetõttu esineb tekstiilmasinatel töötlemisel soovimatut staatilist elektrit vähem. Kiudu võib värvida atsetaatsiidi värvainetega, kui 95—100° C värvilahusele lisandada kiude tursutavaid vahendeid.

Nõukogude Liidu teadlastel Rogovinil ja Zasulinil on õnnestunud valmistada vinülideenkloriidi ja akrüülnitriili kopolümeerist kiudainet saniv, millel on vinjon N taolised omadused.

Kiudaineid vinüülkloriidi ja vinülideenkloriidi kopolümeerist (saran, soviden)

See kiudaine on tuntud 1940. aastast saadik. Vinüülkloriidi ja vinülideenkloriidi kopolümeer omab järgmise koostise:

$$-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_2-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_2-$$

Vinülideenkloriidi saadakse trikloroetaanist, sellest kloorvesiniku (HCl) eraldamisel lubjaga kuumutamisel 70° C juures.

$$CH_2ClCHCl_2 \xrightarrow{-HCl} CH_2=CCl_2$$

Trikloroetaani nagu dikloroetaanigi saadakse näit. nafta krakkimisel suures koguses saadava etüleeni kloreerimisel, seega väga lihtsatest lähteainetest.

Vinüülkloriidi saadakse dikloroetaanist. Nii vinülideenkloriidi kui ka vinüülkloriidi lähteaineks on üks ja sama aine. Polüvinülideenkloriidi ehk vinülideenkloriidi vinüülkloriidiga kopolümerisatsiooni produktidel on rida paremusi polüvinüülkloriidiga võrreldes, ja nimelt kõrgem temperatuuripüsivus, samuti suurem viskoossus kõrgendatud temperatuuril, mille tõttu temast kiu ketramine on lihtsam.

Polüvinülideenkloriid ning vinüülkloriidi ja vinülideenkloriidi kopolümeer, erineva vinüülkloriidi sisalduse juures (kopolümeer,

mida kasutatakse kiu tootmiseks, sisaldab 10—60% vinüülkloriidi), pole orgaanilistes lahustites lahustuv. Sarani tüüpi kopolümeeridele pole leitud sobivat lahustit, milles võiks saada viskoosseid lahuseid. Polüvinüülkloriidi hästi lahustav tetrahüdrofuraan ei lahusta sarani tüüpi kopolümeeri. Süsinikahelaga molekulaarsete ühendite teatavaks puuduseks on see, et nad sulamisel lagunevad. Vinülideenkloriidi polümeeride kui ka kopolümeeride sulatistest ei saa kiudu kedrata ega formeerida. Nendest polümeeridest kiu ketramisel tuleb kasutada erilist meetodit, see on termoplastilist (temperatuuri tõstmisega polümeer muutub plastiliseks) polümeeri tuleb suure rõhu all (150—250 kg/cm^2) suruda läbi düüsi avade. Sel puhul on ketrusdüüsi avad 0,5—0,7 mm, mis on märgatavalt suuremad kui lahustist või sulatistest kiu ketramisel. Sellest tingituna saadakse üksikkiude või üksikkiu kimpe.

Sarani tüüpi kiudude tehnoloogiline protsess erineb teistest süsinikahelaga kiudude protsessist. Saran-tüüpi kiudude saamise protsess koosneb järgmistest operatsioonidest: 1) kiu ketramine, 2) kiu karastamine (kiu materjali kristalliseerumise vältimiseks tuleb kedratud kiude kohe 0—10° C jahutusvannis jahutada), 3) kiudude venitamine hariliku temperatuuri juures 400% võrra esialgsest pikkusest, 4) poolimine. Kiu temperatuurikindluse tõstmiseks lisandatakse erilisi aineid, nagu fenoksüpropüleenoksüüdi jt., milledel on täita plastifikaatorite osa (kiu hapruse vältimiseks).

Saran-kiud pehmeneb 115° C, kaotab oma tugevuse 90° C juures, kortsub 65° C juures. Kiu niiskuse imavus 65% õhuniiskuse ja 20° C juures on kõigest 0,1%. Selle kiu juures väärib märkimist, et ta on hapete ja aluste toimele vastupidav. Saran-kiude kasutatakse dekoratiiv- ja polstermaterjaliks, samuti kalapüügivõrkude ning eririietuse valmistamiseks. Sarankiu tootmine termoplastilisest polümeerist on tehnoloogilisest seisukohast lihtsam kui kiu ketramine lahusest või sulatistest, kuid puudusena tuleb märkida, et kuni siiaajani pole õnnestunud lahendada eriti peente kiudude ketramist.

3. POLÜAKRÜÜLNITRIILKIUD

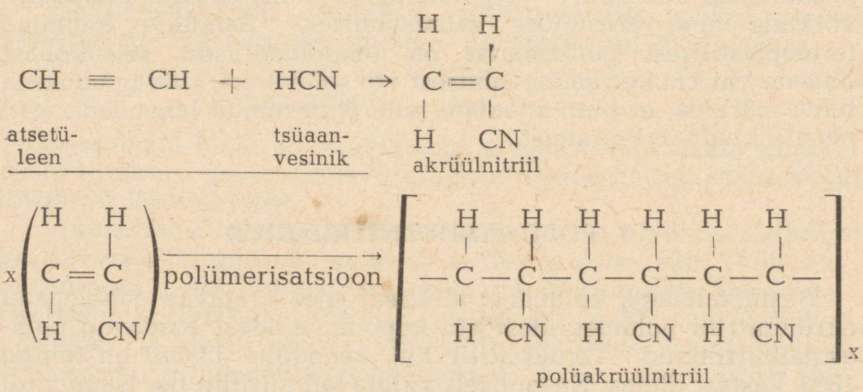
Süsinikahelaga kiududest viimasel ajal äratavad tähelepanu akrüülnitriili polümeeridest või kopolümeeridest saadavad polüakrüülnitriilkiud. Akrüülnitriil kui keemiline ühend on tuntud 1893. aastast alates. Keemiliselt kujutavad nitriilid (ka tsüaniidid) endast orgaaniliste hapete ühendeid, millede happe rühm — karboksüülrühm — COOH on asendatud üheväärse tsüaanrühmaga — C≡N. Nii tuletuvad laialt tuntud orgaanilisest happest

äädikhappest (CH_3COOH) äädikhappenitriil ning akrüülhappest ($CH_2 = CHCOOH$) akrüülhappenitriil ($CH_2 = CH - C \equiv N$), lühidalt akrüülnitriil. Akrüülnitriili toodetakse tööstuslikult juba suhteliselt pikemat aega ning kasutatakse koos butadieeniga polümeriseerimisel nitriilkautšuki saamiseks. Akrüülnitriilist polümeriseerimisel saadava polüakrüülnitriilist kiudaine saamine on suhteliselt keerukaks ülesandeks just sobiva lahusti puudumise tõttu. Polüakrüülnitriil on tavaliselt tööstuslikult kasutatavates lahustites lahustumatu. Aastaid kestnud uurimistööde tulemusena leiti sakslase Reini poolt vajalik lahusti ja 1943. a. toodeti Saksamaal Wolfeni tehastes pooltööstuslikus ulatuses esmakordselt polüakrüülnitriilkiudu.

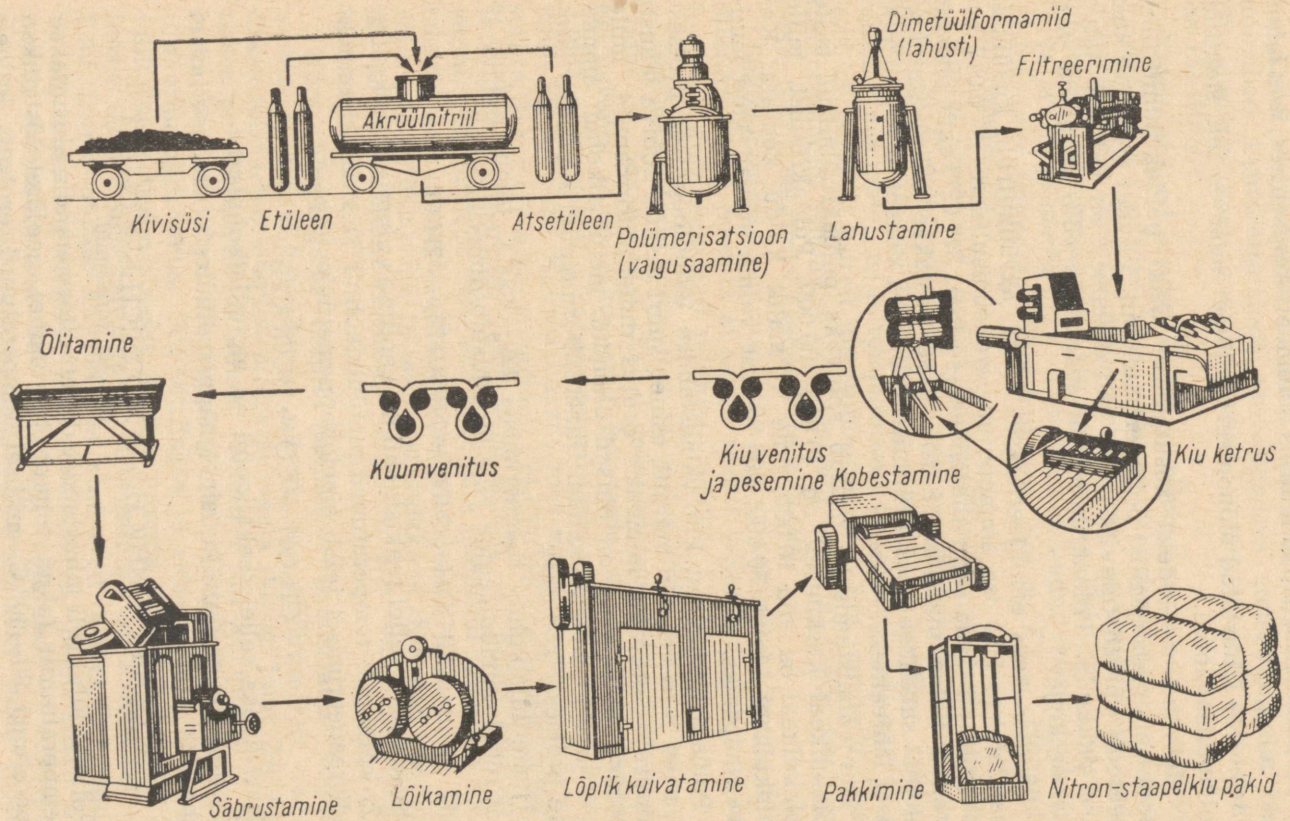
Samaaegselt teostati ka Ameerika Ühendriikides ulatuslikke uurimistöid polüakrüülnitriilist kiudude saamiseks, milliste tööde tulemusel organiseeriti 1948. a. kiudainete katseline tootmine. Alates 1950. a. toodetakse Ameerika Ühendriikides polüakrüülnitriilkiude orloni nime all. Mõni aeg hiljem alustati polüakrüülnitriilkiudude tööstuslikku tootmist ka Saksa Föderaalvabariigis ja Saksa Demokraatlikus Vabariigis. Peale Ameerika Ühendriikide toodetakse käesoleval ajal polüakrüülkiude Saksa DV-s, volkrüloni (Wolfenis), prelana (Premnitz), Saksa FV-s PAN, redoni, draloni, doloni, Prantsusmaal griloni nime all.

Nõukogude Liidus alustatakse seitseaastakul (1959—1965) tööstuslikus ulatuses polüakrüülkiude tootmist nitroni nime all.

Polüakrüülkiu keemilis-tehnoloogiline protsess omab teataval määral sarnasust eelmises peatükis kirjeldatud polüvinüülkloriidkiu tootmisega, kuna üheks põhiliseks sünteesi lähteaineks on atsetüleen. Polüakrüülnitriilkiu keemiline protsess kulgeb järgmiselt:



Gaasiliste ainete atsetüleeni ja tsüaanvesiniku ühinemisel tekib akrüülnitriil, mis kujutab endast vedelikku. Akrüülnitriili polümeriseerimist võib teostada kolmel meetodil:



Joon. 20. Polüakrüülnitriil-staapelkiu (nitron) tootmise skeem G. Birgeri, V. Gruzdevi jt. järgi.

1) polümerisatsioon emulsioonis,

2) polümerisatsioon lahuses polümeeri kontsentreeritud lahuse tekkimisega,

3) vees lahustatud monomeeri polümerisatsioon (nn. staatiline polümerisatsioon).

Mainitud meetodeist kasutatakse siiski polüakrüülnitriilkiu tootmisel emulsioonilist polümerisatsiooni. Viimati mainitud kaks meetodit võivad tulevikus, kui nad detailselt on välja töötatud, huvi pakkuda. Polüakrüülnitriili saamiseks võib kasutada järgmist eeskirja:

95 osas vees emulgeeritakse 5 osa akrüülnitriili, kusjuures lisandatakse 1,14 osa ammooniumperoksüdisulfaati ja 0,017 osa hõbenitraati. Seda segu soojendatakse kuni 31° C. Tekib jämedateraline valge mass, mida filtritakse, pestakse ja kuivatatakse. Sel teel saadakse polüakrüülnitriil, mis on edaspidisel kiu tootmisel lähteaineks.

Kiu valmistamiseks osutub sobivaks polüakrüülnitriil, mille molekulkaal keskmiselt on 40 000—60 000. Polüakrüülist, mille molekulkaal on alla 10 000, pole võimalik kiudu kedrata. Kui molekulkaal ületab 70 000, siis sellest valmistatavad kiud muutuvad hapraiks.

Polüakrüülnitriilist kiu valmistamise tehnoloogilises protsessis, nagu juba eespool märgiti, esineb suuri raskusi sobiva lahusti leidmisel. Sobivaks lahustiks osutus dimetüülformamiid, mille tootmise lähteaineks on lihtsad ühendid, metüülalkohol, ammoniaak ja süsinikmonooksüüd. Dimetüülformamiidi saadakse järgmise protsessi kohaselt:

1) metüülalkoholi reageerimisel 420—450° C temperatuuril ja 50 at rõhul ammoniaagiga NH_3 moodustub dimetüülamiin:

$$2CH_3OH + NH_3 \rightarrow NH(CH_3)_2 + 2H_2O$$

Katalüstiks sellel reaktsioonil on kaoliin ja alumiiniumoksüüd;

2) kõrgemal temperatuuril metüülalkoholi ja süsinikmonooksüüdi reageerimisel tekib sipelghappemetüülester:

$$CH_3OH + CO \rightarrow HCOOCH_3$$

Katalüstiks sellel reaktsioonil on metüülalkoholaat;

3) dimetüülamiini ja sipelghappemetüülestri reageerimisel tekib:

$$HCOOCH_3 + NH(CH_3)_2 \rightarrow \underset{\text{dimetüülformamiid}}{HCON(CH_3)_2} + CH_3OH$$

Polüakrüülnitriili lahustamist dimetüülformamiidis alustatakse toatemperatuurilt (algul toimub tursumine), seejärel tõstetakse temperatuuri 80—90° C, millisel temperatuuril protsess kulgeb

2—5 t. kestel. Saadud ketruslahusest võib kiudu põhiliselt kedrata kahel viisil: kuival ja märjal meetodil. Kuival meetodil on polümeeri kontsentratsioon ketruslahuses suurem, nimelt 20—25% ja märjal meetodil on polümeeri kontsentratsioon ketruslahuses 15—16%.

Ketruslahused ei vaja erilist valmimist, nagu see esineb viskoostehissiidi tootmisel ketruslahuse ettevalmistamisel. Ketruslahused, peale kahe-kolmekordset filtrimist ja õhust vabastamist, juhitakse ketrusmasinaisse kiu ketramiseks. Ketrusel kasutatakse kuiva ja märga meetodit. Kuival meetodil kedratakse polüakrüülnitriilkiudu Ameerika Ühendriikides, Saksa FV-s, Hollandis Prantsusmaal jm.

Kuival meetodil polüakrüülnitriilkiu ketramisel juhitakse 100—120° C eelsoojendatud ketruslahus (polüakrüülnitriili lahus dimetüülformamiidis) ketrusmasina šahti (analoogiline atsetaattehiskiu masinale), mille temperatuuri tõstetakse kuni 400° C selleks, et lahustist kiirelt dimetüülformamiidi ära aurutada. Dimetüülformamiidi püütakse aktiivsöe või vee abil kinni, kusjuures peale rektifitseerimist saadakse teda tagasi.

Sellise protsessi puuduseks on see, et kahjuliku toimega dimetüülformamiidi aurusid ei saada täiesti isoleerida ning nad kahjustavad ketrusmasinail töötajate tervist.

Märjal meetodil kedratakse polüakrüülnitriilkiudu Nõukogude Liidus ja Saksa DV-s. Sellel meetodil surutakse ketruslahus ketrusvanni, mille lahus võib koosneda mitmesuguse keemistäpiga kõrgematest alkoholidest või lahjendatud dimetüülformamiidi vesilahusest. Ketruslahusena reas maades kasutatakse glütseriini, Saksa DV-s heksaantriooli $CH_3CHOHCH_2CHOHCHOHCH_3$ ja dimetüülformamiidi vahekorras 80 : 20, sel puhul on ketrusvanni temperatuur 90—100° C. Peale mainitud ühendite soovitatakse ketrusvannis kasutada mitmesuguseid orgaanilisi ühendeid, nagu riitsinusõli, tetrakloorsüsinikku jt. Kui kedrata kiudu 20—25% dimetüülformamiidi lahusest, siis valitakse viimase temperatuuriks 20° C.

Kuna Nõukogude Liidus hakatakse suuremates kogustes tootma polüakrüülnitriilkiudu nitron, siis alljärgnevalt vaadeldakse selle tehnoloogilist protsessi (vaata skeemi joon. 20). Nagu teiste polüakrüülnitriilkiudude tootmisel, nii ka nitronkiu tootmisel valmistatakse kõigepealt polüakrüülinitriilvaigust dimetüülformamiidi lahus. See filtritakse ja vabastatakse õhust ning juhitakse ketrusmasinasse, kust ta pumba toimel surutakse läbi ketrusdüüsi avade ketrusvanni. Ketrusdüüsil on 3600—5000 ava. Läbi ketrusdüüside ketrusvanni suubuvad joakesed koaguleeruvad, muutuvad tahkeks ning moodustavad peeni kiude. Staapelkiu ketruskiirused on suhteliselt väikesed — 3,5—4,5 m minutis. Kiu mehaaniliste omaduste tõstmiseks tuleb teostada

kiudude venitamist kõrgendatud temperatuuril 165—180°C juures. Polüakrüülnitriilkiudu on soovitav venitada 600—800% võrra esialgsest pikkusest. Venitamisprotsessi on soovitav sooritada mitmeastmeliselt, siis pestakse kiudu kuumas vees, kuivatatakse, venitatakse kuumal alusel, õlitatakse, säbrustatakse, lõigatakse teatava pikkusega kiududeks, kuivatatakse, harutatakse lahti, pakitakse.

Omadused. Madal erikaal — 1,13—1,16, suurepärane elastsus ja kiu soodne taastumisvõime teevad temast üksikkiuna (lõputa pika kiuna) siiditaolise kiudaine. Staapelkiuks valmistatuna kujutab polüakrüülnitriilkiud nitron suurepärast kiudainet, millel näivad olevat eriti laialdased kasutusalad tekstiilitööstuses.

Staapelkiu nitroni tugevusomadust iseloomustab kujukalt 20—25 katkemiskilomeetrit 20—30% pikenemise juures. Polüakrüülkiudude tugevus märjas olekus on 90—98% kiudude tugevusest kuivas olekus. Polüakrüülnitriilkiu elastsus on väiksem polüamiidkiu elastsusest, samas ületab tema elastsus nii atsetaatkui viskoostehiskiu elastsuse. Suhtelise õhuniiskuse 65% ja 20°C temperatuuril polüakrüülnitriilkiud imavad endasse 0,9—1% niiskust.

Polüakrüülnitriilkiud on suhteliselt vastupidavad kõrgendatud temperatuuri toimele, näit. kui kiude hoida pikemat aega 200°C temperatuuril ja vältida üheaegselt oksüdeerivat destruktsiooni (hoida lämmastiku keskkonnas), siis kiu omadused muutuvad võrdlemisi vähe. See temperatuuripüsivus ei jää maha polüesterkiudude temperatuuripüsivusest ning võimaldab tema kasutust laiendada neiks otstarveteks, kus kiud või sellest valmistatud tekstiiltooted peavad pikemat aega töötama kõrgendatud temperatuuri tingimustes.

Polüakrüülnitriilkiud omavad suurepäraseid valgus- ja ilmastikukindluse omadusi, mis on kaugelt paremad kui teistel — nii looduslikel kui ka keemilistel tekstiilkiududel. Polüakrüülnitriilkiududest tekstiiltooteid kasutatakse laialdaselt seal, kus tekstiil on pidevalt päikesevalguse ja ilmastikutoime tingimustes, nagu autokatted, puldankatted, troopikavarustus, purjed jne. Peale selle on polüakrüülnitriilkiud veel koi- ja termiidikindlad ning terve rea kemikaalide suhtes vastupidavad. Kemikaalide, eriti vastupidavuses leeliste ja hapete toimele, suhtes jääb ta vastupidavuselt maha teistest süsinikahelatega kiudaineist. Polüakrüülnitriilkiud oma väiksema vee- ja rasvavastuvõime poolest on kergesti pestavad. Sulamistäpp on üle 250°C, kuni 200°C on kiud veel temperatuurikindlad. Oma pehme haarde, suure elastsuse, madala soojusjuhtivuse (viimane läheneb villa soojusjuhtivusele) tõttu on polüakrüülnitriilkiududel lai rakendusala mitmeliigiliste tekstiiltoodete tootmisel kas üksikult või segudes teiste tekstiilkiudainetega, kui on vajadus tõsta mõnede tekstiiltoodete vastupidavust ja tugevust.

Polüakrüülnitriilkiududest, arusaadavalt ka nitronist valmistatakse palitu-, ülikonnariideid, samuti ka suurepäraseid trikootooteid ning koguni tehiskarusnahku. Terve rea eelloetletud suurepäraste omaduste kõrval esineb nitronil üks oluline puudus, nimelt see, et ta on raskelt värvitav, eriti tumedates toonides. Kuid ka see puudus on varem või hiljem praktikas kõrvaldatav.

Kiudained akrüülnitriili kopolümeeridest

Akrüülnitriilist ja teistest monomeeridest kopolümerisatsioonil võib saada kahte tüüpi kopolümeere: 1) kopolümeere, milles on peamiselt akrüülnitriili 85—90%; 2) kopolümeere, milles teise monomeeri sisaldus akrüülnitriiliga võrreldes on märksa suurem, sageli 60—40%; 3) akrüülnitriili kopolümeerid, milles teisi komponente (monomeere) on vähe. Siia kuuluvad sellised kopolümeerid, mille koosseisus akrüülnitriili sisaldus on kuni 85—90%. Sellistest kopolümeeridest sobivas lahustis valmistatakse ketruslahused ning neist üldtuntud ketrusmeetodeil kiudaineid. Need kiudained põhiliselt ei erine oma tähtsamate omaduste poolest (lahustuvus, termiline püsivus, mehaaniline tugevus jne.) polüakrüülkiudude samadest omadustest. Küll on aga tähele pandud, et kopolümeeri lahustuvus samas lahustis, näit. dimetüülformamiidis, kus lahustatakse polüakrüülnitriili, toimub märksa madalama temperatuuri juures.

Teise komponendi sisseviimine tõstab oluliselt kopolümeerist valmistatud kiu värvitavust mitmesuguste sobivate värvainetega ja parandab ka kiu hügroskoopseid omadusi, s. t. kiud imab endasse rohkem niiskust kui puhas polüakrüülkiud.

Sellistest akrüülnitriili ja teisest komponendist koosnevatest kopolümeeridest võib märkida Ameerika Ühendriikides alates 1953. a. ja 1954. a. alates toodetavaid kreslani (akrüülnitriili kopolümeer vähese metüülmetakrülaadi või akrüülamiidi lisandiga) ja akrilani (akrüülnitriili kopolümeer vähese vinüülpüridiini lisandiga).

Viimastel aastatel toodetavatest polüvinüülkloriidkiududest (eespool vaadeldud) väärivad tähelepanu PeCe 120 ja PeCe 140, millede pehmenemistemperatuurid on vastavalt 120 ja 140°C. PeCe 120 koosneb 85% suurema kloori sisaldusega vinülideenkloriidist, 13% vinüülkloriidist ja 2% akrüülnitriilist.

PeCe on samuti kopolümeer, milles on 92,5% vinülideenkloriidi ja 7,5% etüülakrülaati.

4. POLÜESTERKIUD

Üheks perspektiivsemaks sünteetiliseks kiudaineks näib kujunevat suurepäraste omadustega polüester-kiudaine, mille tööstuslikku tootmist alustati 1953.—1954. aastal Inglismaal ja Ameerika Ühendriikides. Polüesterkiudaine avastajaks olid inglased Whinfield ja Dixon, kes said mainitud polümeerset ainet ja sellest kiudainet laboratoorselt 1941. a. Mõni aasta hiljem, s. o. 1944. a., said eelmainitud teadlased polüesterkiudaineid pooltööstuslikul katsetamisel. Polüesterkiudainet tuntakse Nõukogude Liidus lavsani, Inglismaal terüleeni, Ameerika Ühendriikides dakroni ja Saksa DV-s lanoni nime all.

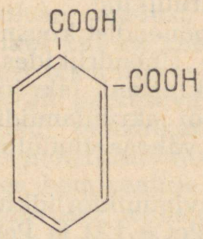
Kui polüesterkiudaineid toodeti 1950. a. umbes 1000 t, siis 1955. a. toodeti juba 15 000 tonni. Kuidas sellist kiudainet saadakse, selgub kohe järgnevast.

Teatavasti saadakse estreid hapetest ja alkoholidest. Nii näiteks saadakse kontsentreeritud äädikhappest ja etüülalkoholist soojendamisel väävelhappe juuresolekul meeldiva, puuvilja lõhnaga ainet — äädikhappeetüülestrit ehk etüülatsetaati

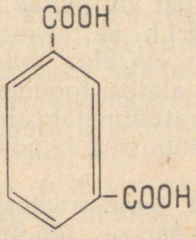
$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \rightarrow \underset{\text{äädikhappeetüülester}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O$$

Polüesterkiudude valmistamisel lähtutakse veidi keerukama ehitusega ainetest kui eelmainitud äädikhape ja etüülalkohol, ja nimelt kahealuselisest happest tereftaalhappest ja kaheväärsest alkoholist etüleenglükoolist.

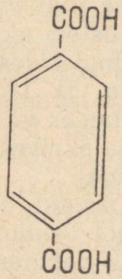
Üldiselt tuntakse kolme ftaalhapet:



orto-bensooldikarboonhape, ftaalhape

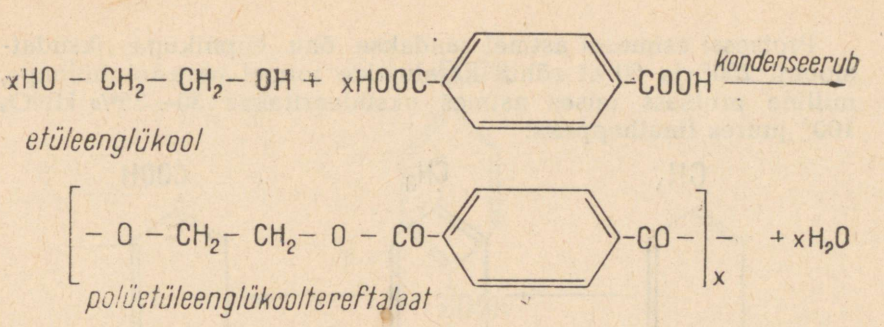


meta-bensooldikarboonhape, isoftaalhape



para-bensooldikarboonhape, tereftaalhape

Esterdamise ja polükondensatsiooni protsess selgub järgnevast:

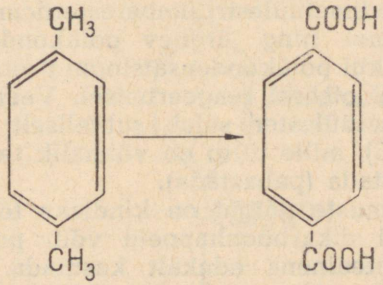


Polükondensatsiooni protsessil tekkis kõrgmolekulaarne aine — polüester polüetüleenglükooltereftalaat — ja eraldus veel vett.

Polüesterkiude toodetakse lõputa niidina ja staapelkiuna. Lähteaineks polüesterkiu tootmisel on tereftaalhape ja etüleenglükool. Kui etüleenglükooli toodetakse suurtööstuslikus ulatuses, siis tereftaalhapet hakati suuremates kogustes valmistama alles hiljuti seoses polüesterkiudainete tootmisega. Tereftaalhappe valmistamiseks võib kasutada mitmesuguseid keemilisi lähteaineid vastavalt ühe või teise maa keemiatööstuse iseärasustele. Mainime siin paari-kolme tähtsamat meetodit.

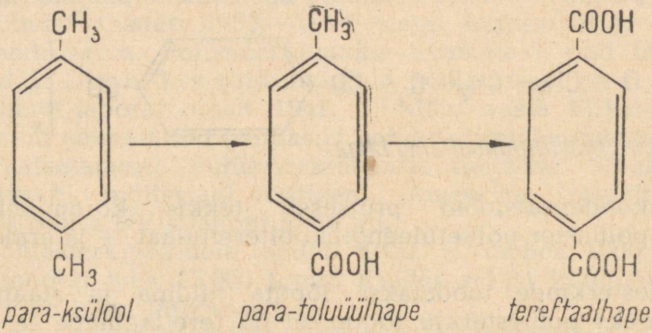
Kivisöe tõrvast, naftast ja ka põlevkiviõlist võib saada ksülooli kolme isomeeri para-, orto- ja metaksülooli, kusjuures paraksülool on vajalikuks lähteaineks tereftaalhappe tootmiseks. Täiendavaid paraksülooli koguseid võib veel saada orto- ja metaksülooli isomerisatsioonil, kus mainitud ksüloolid kõrge temperatuuri ja mitmesuguste katalüstide juuresolekul muunduvad paraksülooliks.

Paraksülooli oksüdeerimisel õhu hapnikuga 160—170° C katalüsti $Co(OH)_2$ juuresolekul saadakse tereftaalhapet



Tereftaalhappe saamine mainitud üheastmelisel protsessil on aga seotud suhteliselt madala, s. o. 10% saagisega, mis ei ole mitte mingil juhul majanduslikult õigustatud. Hoopis soodsam on oksüdeerida paraksülooli nn. kaheastmelisel protsessil.

Protsessi esimesel astmel saadakse õhu hapnikuga oksüdatsioonil 250° ja 60 at rõhul katalüstide toimel para-toluüülhape, milline protsess teises astmes oksüdeeritakse 30—35% HNO_3 100° juures ftaalhappeks:



para-ksülool *para-toluüülhape* *tereftaalhape*

Polüestrite sünteesil võib kasutada kahte meetodit:

1) tereftaalhappe ja etüleenglükooli otsest esterdamist ning tekkinud estri polükondensatsiooni (eespool toodud);

2) tereftaalhappedimetüülestri üleviimine etüleenglükooli toimel dihüdroksüetüültereftalaadiks ning selle polükondensatsiooni.

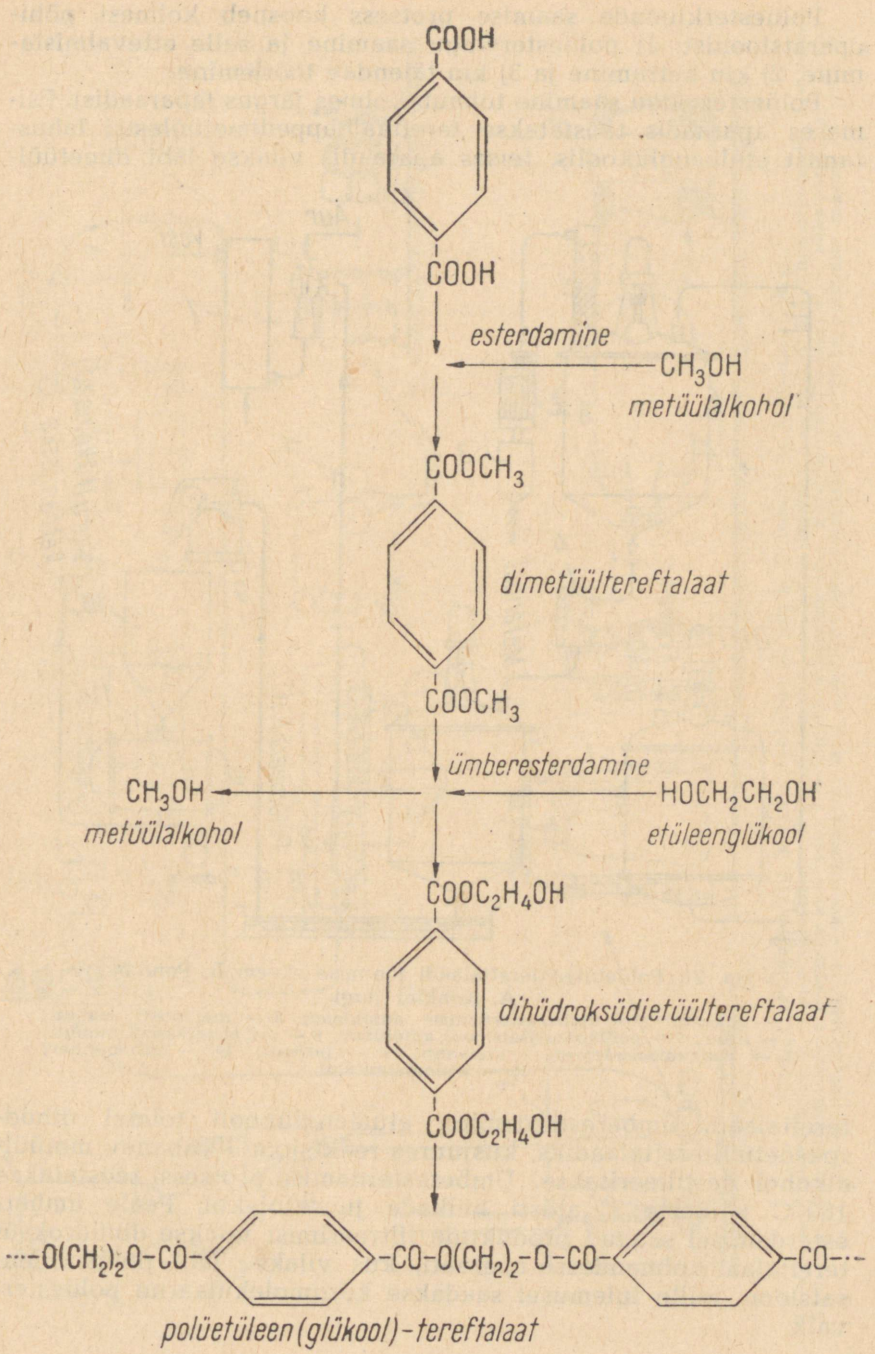
Lavsani- ja dakroni-tüüpi polüesterkiudude jaoks vajaliku polüetüleentereftalaadi saamine toimub järgnevalt toodud skeemi kohaselt (vt. lk. 121).

Tereftaalhappedimetüülestrist lähtumisel on põhiline eelis selles, et tereftaalhappe lahustuvus orgaanilistes lahustites, näiteks etüleenglükoolis on märksa väiksem kui tereftaalhappedimetüülestril, mistõttu polükondensatsiooni protsess toimub homogeenses keskkonnas ja see võimaldab ühtlasema koostisega polüestri saamist.

Tereftaalhappedimetüülestri ümberesterdamise reaktsioon etüleenglükooli toimel ning järgnev polükondensatsioon kulgeb märksa kiiremini kui polükondensatsiooni protsess tereftaalhappe ja etüleenglükooli otsesel reageerimisel. Veel võib märkida, et tereftaalhappedimetüülester sulab suhteliselt madalal temperatuuril (140—141°C), mille tõttu on võimalik teda lisanditest destillatsioonil vabastada (puhastada).

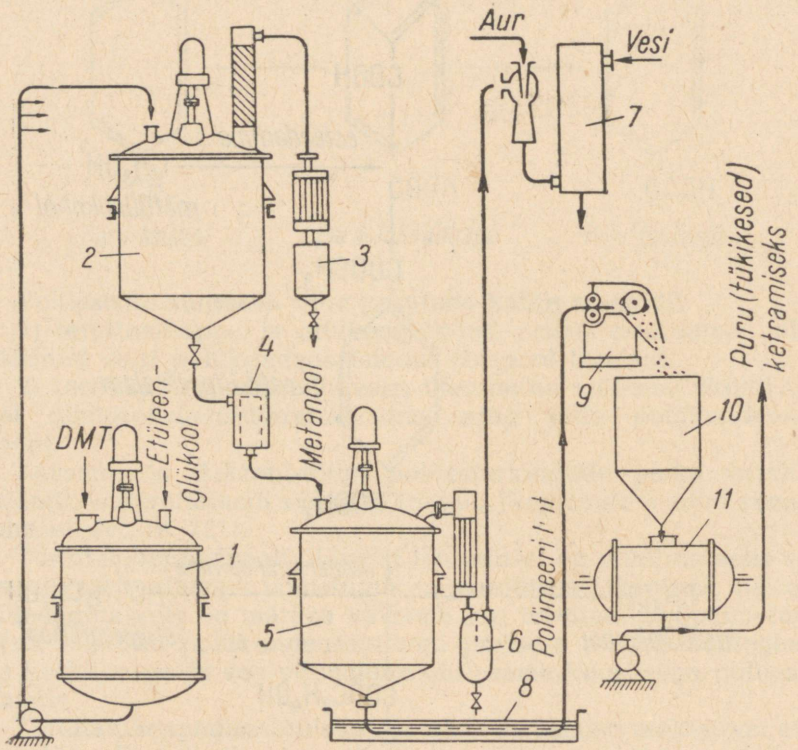
Uuemate uurimuste põhjal on kindlaks tehtud, et tereftaalhapet ja ta teisi dikarboonhappeid võib polükondensatsiooni protsessis ühe lähteainena edukalt kasutada, kui polükondensatsioonil kasutada etüleenglükooli tsüklilisi karbonaate.

Tereftaalhappe ja etüleenglükooli polükondensatsiooni protsess kulgeb 20—30 tundi, kuid polüestrite saamine tereftaalhappe etüleenglükooli tsüklilistest karbonaatidest vältab kõigest 1—2 tundi.


COOH
COOH
esterdamine
CH3OH
metüülalkohol
COOCH3
dimetüültereftalaat
COOCH3
ümberesterdamine
CH3OH
metüülalkohol
HOCH2CH2OH
etüleenglükool
COOC2H4OH
dihüdroksüdietüültereftalaat
COOC2H4OH
···-O(CH2)2O-CO-
-CO-O(CH2)2-O-CO-
-CO-···
polüetüleen(glükool)-tereftalaat

Polüesterkiudude saamise protsess koosneb kolmest põhioperatsioonist: 1) polüestervaigu saamine ja selle ettevalmistamine, 2) kiu ketramine ja 3) kiu täiendav töötlemine.

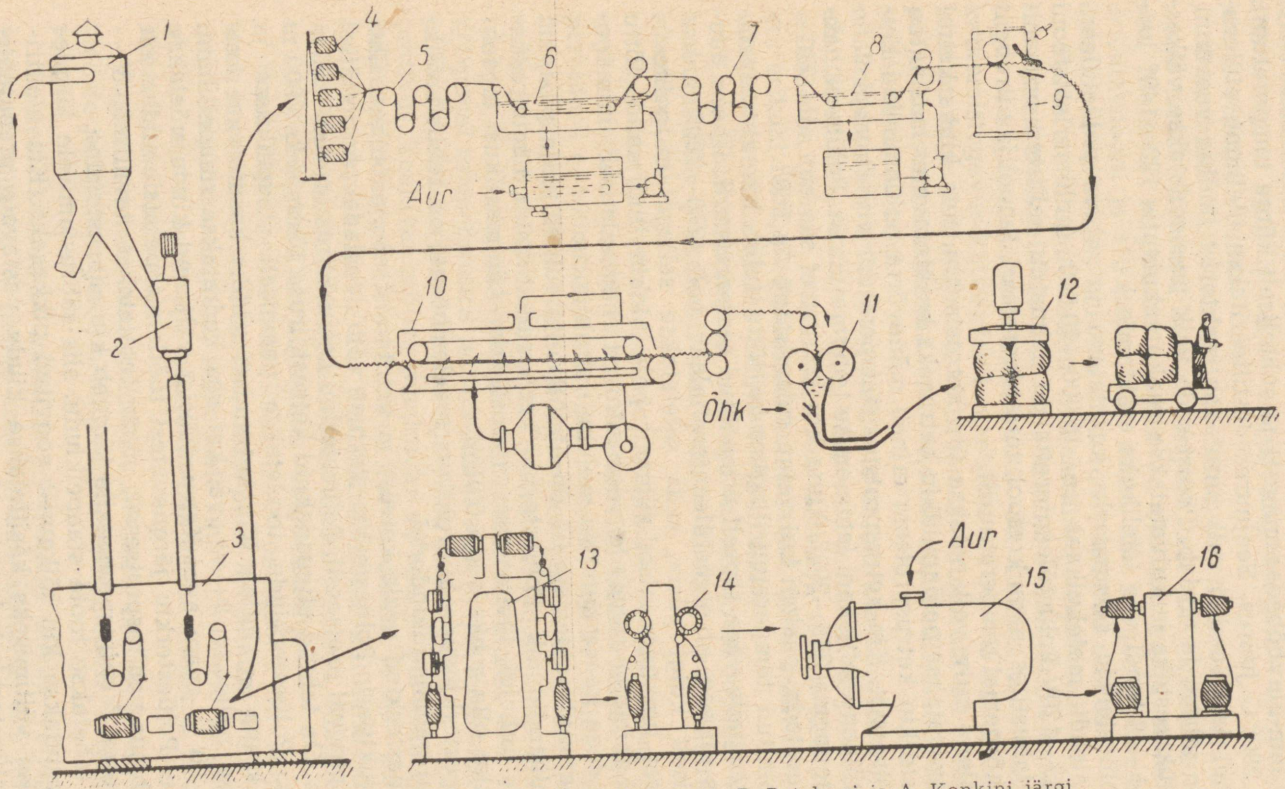
Polüestervaigu saamine toimub kolmes järgus (aparaadis). Esimeses aparaadis teostatakse tereftaalhappedimetüülestri lahustamist etüleenglükoolis, teises aparaadis viiakse läbi dimetüül-



Joon. 21. Polüetüleentereftalaadi tootmise skeem B. Petuhovi ja A. Konkini järgi.

1 — lahusti; 2 — ümberesterdamise autoklaav; 3 — metanooli mahuti; 4 — filter; 5 — polükondensatsiooni autoklaav; 6 — etüleenglükooli mahuti; 7 — vaakuumseade; 8 — vesivann; 9 — purusti; 10 — vahepunker; 11 — trummelkuivati.

tereftalaadi ümberesterdamine etüleenglükooli toimel dihüdroksüetüültereftalaadiks, kusjuures reaktsioonil vabanev metüülalkohol destilleeritakse. Ümberesterdamise protsessi teostatakse 180°C väikeste katalüsti hulkade juuresolekul. Peale ümberesterdamisel saadud produktide filtreerimist viiakse dihüdroksütereftalaat kolmandasse aparaati, kus viiakse läbi polükondensatsioon, mille tulemusel saadakse kõrgmolekulaarne polüestervaik.



Joon. 22. Polüesterkiu (lavsan) tootmise skeem B. Petuhovi ja A. Konkini järgi.
1 — punker puru jaoks; 2 — sulatusseadeldis; 3 — ketrusmasin; 4 — poolimismasin; 5 — valtsid; 6 — kuumutusseade; 7 — venitusvaltsid; 8 — antistaatiline prepareerimisvann; 9 — kiu säbrustamine; 10 — kuivatis-stabilisaator; 11 — lõikemasin; 12 — press; 13 — venitusmasin; 14 — korrutusmasin; 15 — stabilisatsiooni autoklaav; 16 — ümberpoolimise masin.

Polükondensatsiooni protsessi teostatakse vaakuumreaktoris (1—3 mm elavhõbedasammast) ja suhteliselt kõrge temperatuuri, s. o. 280° C juures. Seejuures destilleeritakse üleliigne etüleenglükool ära. Saadud vaik surutakse reaktorist lindina veevanni, kus ta jahtub ja tardub. Pärast seda vaik peenendatakse väikesteks tükikesteks ja kuivatatakse vaakuumkuivatis 120—140° juures 24—48 tundi vee täielikuks eraldamiseks.

Polüesterkiu ketramiseks kasutatava ja sobiva polüetüleentereftalaadi molekulkaal on 15 000—20 000 (polümerisatsiooni aste 85—120). Polüetüleentereftalaat lahustub sellistes orgaanilistes lahustites, nagu kresool, tetraklooretaan, fenool ja nitrobensool (kõrgemal temperatuuril).

Valmis kuiv vaik viiakse üle ketrustsehhi, kus kiuks ketramist teostatakse polüamiidkiu ketruseks kasutatavates masinates. Polüesterkiu ketrusprotsess erineb mõnevõrra polüamiidkiu ketrusprotsessist. Kiu ketrusprotsessi temperatuur erineb väga vähe polüetüleentereftalaadi lagunemise temperatuurist. Polüester hakkab lagunema 285—290°, kuna kiu ketrust ei saa aga alla 270—275° teostada, pealegi kui vaigu sulamistäpp on 260°.

Mainitud temperatuuritingimuste tõttu tuleb kiu ketrusprotsessi teostada väga täpselt ettenähtud temperatuuril. Üheks puuduseks on see, et polüetüleentereftalaat pole 270—280° juures termiliselt kuigi püsiv, seda seletatakse sellega, et polüestri aktiivsed funktsionaalsed rühmad pole blokeeritud, mille tõttu võivad toimuda rühmade vastastikused reageerimised, mis toovad endaga kaasa muutusi molekuli struktuuris.

Sulatatud polüestervaik on õhuhapniku suhtes palju püsivam kui polüamiidvaik. Polüesterkiu ketramine toimub, nagu polüamiidkiu puhulgi, lämmastiku atmosfääris. Lämmastikus ei tohi hapnikku olla rohkem kui 0,01%.

Polüesterkiudude hüdrofiilsus (veelembesus) on tublisti väiksem kui polüamiidkiududel.

Polüesterkiud peale ketrust ja venitamist ei oma täiesti ühtlast struktuuri. Polüesterkiu ketrust võib teostada perioodilisel kui ka pideval protsessil. Polüesterkiu ketruskiirus on 400—900 m minutis. On tehtud ettepanekuid ketruskiiruse tõstmiseks 6000 m minutis. Polüesterkiudu toodetakse peamiselt staapelkiuna ja lõputa kiuna — siidina. Kiu ketramisel siidiks kasutatakse ketrusdüüse, millel on 8—40 ava, kui aga kedratakse staapelkiudu, siis on 80 ja enam ava. Ketrusdüüsist väljunud kiudu võetakse värtnale. Polüesterkiu järgnevatest töötlemisoperatsioonidest on suur tähtsus venitusprotsessil, mida teostatakse tavaliselt 80—120° juures. Venitusprotsessile järgneb kiu säbrustamine.

Kui tahetakse toota staapelkiudu, siis säbrustamisele järgnevalt teostatakse kiu lõikamist soovitud pikkuseks. Kiu elektriseerumise vältimiseks käsitletakse kiudu vastavate preparaatidega. Polüesterkiudude ja nendest valmistatud riide kokkutõmbu-

mise vältimiseks tuleb teostada kiudude stabiliseerimist, mis seisneb selles, et kiud hoitakse teatud aeg kõrgema temperatuuri juures suletud ruumis.

Omadused. Polüesterkiudude omadused olenevad polümeerse vaigu molekulkaalust, ketruse tingimustest ning venitusprotsessist. Mainitud tingimused mõjutavad oluliselt vaigu molekulide orientatsiooni ja kiu kristalsuse astet. Kiu kõrged mehaanilised omadused on seoses kiu kristalsusega venitatud olekus.

Polüetüleentereftalaatkiu mehaanilised omadused on väga lähedased polüamiidkiudude omadustele. Polüesterkiu katkemistugevus katkemiskilomeetrites on 40—50, kordiks kasutatava kiu katkemistugevus katkemiskilomeetrites on 55—65 km. Polüesterkiud on väga elastsed, mille tõttu temast valmistatavad esemed on palju kortsumiskindlamad kui teistest sünteetilistest kiududest valmistatud esemed.

Polüesterkiu erikaal on 1,38, mis on märksa kõrgem kui polüamiidkiudude erikaal — 1,14. Võib veel märkida, et polüesterkiu erikaal on olenev kristallisatsiooni astmest, täiesti kristallunud kiu erikaal on 1,47. Polüesterkiud imavad 65% relatiivse õhuniiskuse juures endasse umbes 0,4% niiskust.

Kuna polüesterkiud on peaaegu mittehügroskoopsed, siis on nad seetõttu praktiliselt hea eduga kasutatavad elektriisolatsioonimaterjalina.

Polüesterkiud ületavad soojuskindluse poolest kaugelt teisi orgaanilisi kiudaineid. Pärast 168-tunnilist kuumutamist 150° temperatuuril ei toimu kiu värvuse muutust, mehaaniline tugevus langeb umbes 30% võrra. Kõrgematel temperatuuridel 300° ja enam toimub sulas olekus oleva polümeeri lagunemine suure kiirusega. Huvitava omadusena väärib siin märkimist see, et 150° kõrgemal temperatuuril ja sagedustel vähem kui mõnisada hertzi polüestri dielektrilised kaod väga ruttu suurenevad ja esile tuleb juhtivus. Teatavas mõttes puuduseks on see, et polüesterkiudude kulumiskindlus on 4,0—4,5 korda kuivas olekus ja 2,0—2,5 korda märjas olekus väiksem kui polüamiidkiudude kulumiskindlus.

Polüesterkiudude valguskindlus ületab peaaegu kõikide, välja arvatud polüakrüülnitriilkiudude valguskindluse.

Polüetüleentereftalaadi keemilised omadused on sõltuvuses tema keemilisest struktuurist, ühelt poolt aromaatne tuum ja kaks metüleenrühma tingivad suhteliselt suure inertsuse struktuurses ahelas, teiselt poolt aga esterside põhjustab nõrgema vastupanu keemilistele toimetele.

Polüetüleentereftalaatkiud on suhteliselt vastupidavad hapete, leeliste ja mitmesuguste oksüdeerijate (ülihapendid, hüpokloritid) toimele.

Polüesterkiududest valmistatud toodete üheks väljapaistvamaks omaduseks on nende suur kortsumiskindlus, see tähendab, tooted säilitavad oma vormi, nii säilivad pikemat aega plisseed ja

viigid riietes. Polüesterkiud on väga sarnased villakiududele, nad on pehmed ja soojad. Polüesterkiudusid võib praktikas edukalt kasutada segus villaga, kusjuures segulõngades võib polüesterkiu sisaldus tõusta kuni 50%-ni. Polüesterkiududest valmistatud esemeid on võrdlemisi lihtne pesta, nad kuivavad väga kiiresti.

Polüesterkiudude oluliseks puuduseks on asjaolu, et neid on võrdlemisi raske värvida. Kiudude värvitavust on püütud teostada teiste mitmesuguste võtetega. Nii teostatakse värvimist kõrgemal temperatuuril 120—180° mitmesuguste tursutavate ainete (naftool jt.) lisandamisega, samuti on võimalik värvida ketrusvedelikku (sulasse olekusse viidud polüestermassi).

Polüesterkiududest toodete suur vastupidavus kortsumisele, väike veeimavus, suur valguspüsivus ja suhteliselt odav hind teevad polüesterkiust ühe perspektiivsema sünteetilise kiu. Polüesterkiududest võib valmistada suurepäraseid vihmamantleid, ülikonnariideid, suplustarbeid ja trikootooteid. Polüesterkiud on kulumisele vähem vastupidavad kui polüamiidkiud (kapron, nailon, perlon), mille tõttu neid ei kasutata sukkade ja sokkide tootmiseks. Peale rakenduse tekstiilitööstuses võib polüestreid nende väikese hügroskoopsuse tõttu edukalt kasutada elektriisolatsioonimaterjalina lennukikummide jm. valmistamiseks.

5. MITMESUGUSED TEISED KIUD

Siin vaadeldakse mitmeid erineva keemilise koostisega ja mõnel juhul ka haruldaste omadustega sünteetilisi kiudusid, mis ei ole tekstiilkiudainetena sellist tähtsust omandanud kui eespool vaadeldud kiud. Kõrgmolekulaarsete ühendite valmistamise menetluste täienemisel uute menetlustega on viimastel aastatel õnnestunud samadest lähteainetest või monomeeridest toota madalate rõhkude juures suurepäraste mehaaniliste omadustega stereoregulaarse struktuuriga isotaktilisi (korrapärase ehitusega) polümeere, milledele on kristalsetele polümeeridele omane röntgenogramm, kusjuures näiteks kristalse ehitusega polüstürooli sulamistäpp on 230°C, kuna samal ajal on tavalise amorfse polüstürooli sulamistäpp kõigest 70—100°C.

Rida siin vaadeldavatest polümeeridest valmistatud kiudusid kasutatakse ära mitmesugusteks tehnilisteks otstarveteks, näiteks saab fluori sisaldavaid kiudaineid rakendada kõrgematel temperatuuridel.

a) Polüetüleen- ja polüpropüleenkiud

Polüetüleeni ehk polüteeni toodetakse etüleeni polümerisatsioonil, kusjuures tööstuslikul menetlusel kasutatakse kõrgeid

rõhkusid 1000—2000 at. Selleks et kõrgkomprimeeritud etüleeni polümeriseerumiseni viia, on vajalik täpselt reguleeritud väikeste hapniku hulkade (jälgede) juurdevoolu 200°C töötemperatuuril. Etüleeni polümerisatsioonil tekivad CH_2-rühmade lineaarsed ahelad, mille juures tekkinud polüetüleenvaigu molekulkaalud ulatuvad 1000 kuni 40 000. Tööstuslikus ulatuses saadavate polüetüleenide molekulkaalud on ühelt poolt piirides 10 000—20 000 ja teiselt poolt 50 000.

Madala molekulkaaluga (lühikese ahelaga) polüetüleen on pehme vahasarnane aine. Ahela pikenemisega kaasaskäiva molekulkaalu tõusuga saadakse kõvemaid termoplastilisi vaike, millistest alates molekulkaaluga 16 000 võib saada kiudusid. Polüetüleenist, mille molekulkaal ulatub 19 000 kuni 23 000, valmistatakse peamiselt jämedaid jõhvkiudusid (monofiil), vähesel määral on katsetatud ka peenekiulise siidi tootmisega. Polüetüleen on vahataoline, kergeim sünteetiline vaik, erikaal 0,92. Polüetüleen on vastupidav hapete ja aluste toimele. Polüetüleen pehmeneb 104°C juures ning sulab 110—120°C temperatuuril (olenevalt molekulkaalust). Kiu ketramiseks kasutatakse polümeeri sulatist, mida surutakse läbi düüside. Kiu mehaaniliste omaduste tõstmiseks kasutatakse külmalt venitamist. Polüetüleenkiudude hügroskoopsus 65% relatiivse õhuniiskuse puhul on 0%.

Polüetüleeni tootmise alal suure pöörde tekitas saksa teadlase R. Ziegleri ja tema kaastööliste poolt 1955. a. avaldatud avastus polüetüleeni tootmiseks normaalrõhul või koguni murdosa atmosfäärist osarõhkude (partsiaalrõhkude) juures. Vastavat tootmismenetlust nimetatakse Mülheimi normaalrõhk-polüetüleenmenetluseks.

Peab mainima, et normaalrõhul etüleeni polümerisatsioon toimub suure kiirusega ja seda on võimalik isegi tavalises lahtises katseklaasis mõne minuti kestel demonstreerida. Sel menetlusel saadava polüetüleeni molekulkaalu saab hoopis laiemates piirides varieerida — 10 000 ja 2 000 000 — 3 000 000 vahel. Tehnikas on kasutusele võetud polüetüleeni, mille molekulkaalud ulatuvad 50 000—100 000. Nii kõrgrõhu kui ka madalrõhu menetlusel toodetud polüetüleeni on senini ulatuslikult rakendatud peamiselt plastmassina.

Kõrg- ja madalrõhu menetlustel toodetud polüetüleenide füüsikaliste ja mehaaniliste omaduste erinevused põhinevad nende makromolekulide erinevas ehituses. Kõrgrõhu polüetüleeni makromolekul omab oksataolist struktuuri, kuna madalrõhu polüetüleeni makromolekul on praktiliselt sirgjooneline.

Etüleeni polümerisatsioon normaalrõhul ja alla 100°C temperatuuril osutus võimalikuks R. Ziegleri poolt kasutusele võetud kombineeritud katalüstide abil, mis koosnevad trietüül-alumiiniumist ja titaantetrakloriidist ($TiCl_4$), ka nikkelkloriidist ($NiCl_2$) ning tsirkooniumtetrakloriidist ($ZrCl_4$). Madalrõhu polüetüleen-

kiudusid kedratakse samuti polümeeri sulatisest, kuna venitamist teostatakse kuumalt.

Tabel 18

Polüetüleenkiudude füüsikalised ja mehaanilised omadused

Polüetüleenkiudude omadused	Kõrgrõhu menetlus	Madalrõhu menetlus
Erikaal	0,92	0,94
Sulamistäpp °C	110—120	125—130
Pehmenemispiirkond °C	90—104	105
Hügroskoopsus % 65% relatiivse õhuniiskuse juures	0	0
Eritugevus (kg/mm^2)	4—25	40—50

Polüetüleenkiududest valmistatud tooteid kasutatakse keemiatööstuses madalatel temperatuuridel agressiivsetes tingimustes. Peale selle kasutatakse polüetüleeni autode kateteks, polstermaterjalideks, eesriieteks, elektriisolatsioonimaterjalideks jt. otstarveteks.

Polüetüleenkiudude kasutamine kõrgeväärtuslike sünteetiliste kiududena tekstiilitööstuses on pidurdatud osaliselt tema madala sulamistäpi poolest, kuigi madalrõhu meetodil toodetud polüetüleenkiudude tugevusomadused on märkimisväärselt kõrged — 40—50 kg/mm^2.

Uuetüübiliste polüetüleenkiudude kõrval pakuvad suurt huvi ka etüleeni lähima homoloogi propüleeni polümerisatsioonil saadud polüpropüleenkiud, mida praegu toodetakse katselises ulatuses. Propüleeni nagu etüleenigi leidub suurel hulgal nafta ümbertöötlusel tekkivate gaasiliste ühendite koostises. Polüpropüleenkiud on kõrgete tugevusomadustega, nii on saadud polüpropüleenkiude, mille katkemistugevus väljendatult katkemiskilomeetrites on 80. Sellele kiule nagu etüleenkiule iseloomulikuks on, et tema erikaal on väiksem kui veel ja nimelt 0,91 g/cm^3. Nii polüetüleen- kui ka polüpropüleenkiud pole tekstiilitööstuses veel laialdast kasutust leidnud, kuid nad pakuvad suuri rakendusvõimalusi tehnikas elektriisolatsiooni-, filter- ja tihendmaterjalidena.

b) Kiudained fluori sisaldavatest polümeeridest
Polütetrafluoretüleen — teflon

Sünteetiliste polümeeride valdkonnas üheks väga silmapaistvaks saavutuseks tuleb pidada fluoreeritud süsivesinike baasil toodetud kuumuskindlaid vaike ja neist valmistatud kiudaineid. Sellistest kiudainetest võib mainida välismaal tööstuslikus ulatuses toodetavat polütetrafluoretüleenkiudainet tefloni ja Nõukogude Liidus katseliselt toodetavat ftorloni.

Tööstuslikus ulatuses saadakse vajalikku lähteainet monomeeri tetrafluoretüleeni $C_2F_4(CF_2 = CF_2)$ kloroformi ($CHCl_3$) fluoreerimisel fluorvesinikhappega (HF) antimonpentafluoriidi (SbF_5) juuresolekul ning järgneval kloordifluormetaani ($CHClF_2$) katalüütilisel lagundamisel (pürolüüsil) 650—800°C plaatinatorudes.

$$CHCl_3 + 2HF \xrightarrow{SbF_5} CHClF_2 + 2HCl$$

$$2CHClF_2 \xrightarrow[650—800°C]{Pt} CF_2 = CF_2 + 2HCl$$

Polütetrafluoretüleeni valmistamiseks kasutatav tetrafluoretüleen $CF_2 = CF_2$ on värvusetu, mitte mürgine, lõhnatu gaas, keemistäpiga —76,3°C ja tahkumistäpiga —142,5°C.

1946. a. alustas Ameerika Ühendriikides keemiatööstuse firma E. I. du Pont de Nemours (lühendatult Dupont) esmakordselt tööstuslikult tootma polütetrafluoretüleeni — tefloni.

Tetrafluoretüleeni polümerisatsiooni protsessi iseärasuseks on see, et sellejuures tuleb teostada erilise tähelepanuga jahutamist ja eriti täpset temperatuuri režiimist kinnipidamist. Monomeer tetrafluoretüleen on termodünaamiliselt nii ebapüsiv, et polümerisatsioonil eralduvast soojusest jätkub selleks, et põhjustada monomeeri eksotermilist (soojust eraldavat) lagunemist süsinikuks ja tetrafluormetaaniks CF_4. Kui tetrafluoretüleeni polümerisatsiooni protsessil ei kindlustata küllaldast jahutust ja segamist, võib kogu protsess lõppeda plahvatusega. Mainitud puudusi saab vältida tetrafluoretüleeni emulsioonilisel polümerisatsioonil, s. t. polümeriseeritav aine on vedelikus väga peenelt pihustatud olekus, moodustades emulsiooni.

Polümerisatsiooni reaktsioon kulgeb peroksüüdi-tüüpi initsiaatorite (H_2O_2, bensoüülperoksüüd, dimerivaikhappe peroksüüd, peroksüdisulfaat jt.) juuresolekul temperatuuril 70—80°C ja rõhul 40—100 atü. Polümeer polütetrafluoretüleen eraldub reaktsiooni segust valgete teradena, millised filtreeritakse, pestakse ja kuivatatakse 150°C. Polütetrafluoretüleeni võib saada ka pulbri kujul, samuti ka vees dispergeeritud kolloidsüsteemi kujul.

Polütetrafluoretüleeni põhilisteks omadusteks on tema erakordselt kõrge vastupidavus keemilistele toimetele ja kõrge kuumuskindlus.

Kuni käesoleva ajani pole leitud polümeeri lahustamiseks sobivat lahustit, samuti ka lahustit, mis teda tursutaks. Teda võib plastifitseerida (plastilisemaks muuta) temperatuuridel 150—400°C küllaldaselt fluoreeritud süsivesinik-õlidega.

Polütetraetüleen on vastupidav tugevate oksüdeerijate (hapendajate), nende seas ka enamiku halogeenide (kloori, broomi, joodi) toimele, kuna fluor toimib talle lagundavalt kõrgemate rõhkude ja temperatuuri toimel.

Tavalistest reagentidest, millede toimet polümeerile uuriti 25 kuni 300°, ainult sula metalne naatrium toimis lagundavalt. Polütetrafluoretüleeni kõrget kuumuskindlust iseloomustavad teostatud katsed, nii näiteks tema ühekuuline hoidmine 300° temperatuuril põhjustas 10—20%-list mehaanilise tugevuse muutumist. Polümeeri vähest lagunemist võib täheldada 390°C kõrgemal temperatuuril, kusjuures 450°C temperatuuril toimub polümeeri tunduv lagunemine. Samuti kui teistegi sünteetiliste polümeeride puhul, suureneb ka polütetrafluoretüleeni venitamisel materjali tugevus umbes 10 korda.

Polütetrafluoretüleenist kiudude valmistamiseks pole kasutatavad tavalised sünteetiliste kiudude tootmisel kasutatavad menetlused, kuna polümeer ei sula (vaid laguneb!) ega ka lahustu üheski lahustis. Polümeer ei oma vajalikku plastilisuse piirkonda.

Polütetrafluoretüleenist teflonkiudude valmistamiseks ei saa kasutada kiu ketramist lahusest, sulatisest, samuti ka pehmenenud polümeeride väljasurumist rõhu all. Teflonkiudude ketramiseks kasutatakse täiesti uudseid menetlusi, mille alusteks on polütetrafluoretüleeni kolloidsed dispersioonid vees (suspensioonid) ning neist valmistatud pastad ja ka organosoolid.

Teflonkiudude ainutootjaks kuni käesoleva ajani on eelmainitud firma Dupont, kes turustab teflonisiidi, staapelkiu ja jämeda niidi (monokiu) kujul. Erialases kirjanduses pole senini avaldatud andmeid tefloni tootmise tehnoloogia kohta.

Mõnedest patendikirjeldustest võib järeldada, et jämeda kiu (monokiu) tootmiseks kasutatakse nn. „õlitatud" või „määritud" pastasid ja organosoole. Jämekiudude (monokiud) saamiseks surutakse polümeermass läbi ümmarguse läbimõõduga ketrusdüüside, ava läbimõõt 1—2 mm. Jämekiu (monokiu) ketruskiiruseks on 1,5—3 m minutis, kusjuures kasutatav rõhk on 140 kg/cm^2.

Teflonsiidi kedratakse polümeeri kontsentreeritud vee dispersioonidest, milles polümeeri sisaldus on 75%.

Kiu valmistamiseks kasutatavatele dispersioonidele esitatakse rida erilisi nõudeid: 1) polümeeri osakeste suuruse kohta (väiksem kui 0,1μ), 2) teatav osa polümeeri osakesi peavad omama pikliku kuju (pikkuse-läbimõõdu suhe 10:1), 3) polümeeri sisaldus dispersioonis (eelistatakse 75% polümeeri).

Kirjanduses mainitakse ka siidi valmistamise võimalust kuival ja ka märjal menetlusel. Märjal ketrusmenetlusel surutakse polümeeri dispersioon läbi ümmarguste avade (läbimõõt 0,25—0,5 mm) sadestusvanni. Ketrus- (ka sadestus-)vannides kasutatakse 0,1—0,25% anorgaaniliste ja orgaaniliste hapete (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, CH_3COOH, $(COOH)_2$) vesilahuseid, samuti ka leelismetallide soolade (NaCl, Na_2SO_4, Na_2HPO_4, CH_3COONa jt.) vesilahuseid. Sadestusvannidest väljuvaid kiude pestakse veega ja kuivatatakse 50—150°C juures. Sellele järgneb kiudude termiline töödt-

lemine, kusjuures kiud puutuvad kuuma metalli (327—400°) pinnaga kokku 0,5—1 sekund. Peale karastamist ja külmalt venitamist on kiu tugevus 980 kg/cm^2. Kiu ketramisel kuival menetlusel polümeeri koaguleerimine dispersioonist toimub gaasilises keskkonnas, kuivatatud hapnikus, kloorvesinikus, süsihappegaasis või õhus.

Valmiskiu tugevusomadused olenevad polümeeri sisaldusest dispersioonis. Kui dispersioonis polümeeri sisaldus oli 17,5%, siis kiu tugevuseks oli 7 kg/cm^2, kuna 48% polümeeri sisalduse puhul kiu tugevuseks saadi 980 kg/cm^2.

Teflonkiud omavad helepruuni kuni pruuni värvuse, mida saab tugevate oksüdeerivate mineraalhapetega pleegitada. Tavaliselt pleegitatakse keevas kuningvees või keevas väävelhappe ja lämmastikhappe segus. Pleegitamine vältab mõnest minutist kuni ühe tunnini.

Käesoleval ajal firma Dupont toodab kiudu peenusega 400 denier'd (denjee) (60 üksikkiudu) ja 1200 denier'd (180 üksikkiudu). Teflonkiud on hästi töödeldavad kudumismasinail. Vähekorrutatud siidi töötlemisel soovitatakse polüvinüülalkoholiga prepareerimist kasutada, kuna hästi korrutatud siidi puhul prepareerimine pole vajalik. Teflon staapelkiu tootmine on seotud suurte raskustega, kuna üksikkiud haaravad üksteist halvasti. Selle vältimiseks soovitatakse 3% staapelviskooskiu või ka asbestkiu lisandamist.

T e f l o n k i u d u d e o m a d u s e d. Teflonkiud kui ka teised polütetrafluoretüleenist toodetud esemed on keemiliselt vastupidavad ja kuumuskindlad (termostabiilsed).

Füüsikalis-mehaanilised omadused:

Erikaal g/cm^3	2,2—2,3	
Kvaliteedi arv g/denier . . .	1,7	kuivalt
Eritugevus kg/mm^2	35	
,, kg/cm^2	3500	
,, kg/cm^2	3500	märjalt
Katkemisvenivus %	13	
Nulltugevuse temperatuur °C .	310	
Töötlemistugevuse intervall °C	240—274	

Teflonkiudude katkemistugevus on suhteliselt madal — katkemiskilomeetrites 15—16 km. Eritugevus kg/mm^2 on umbes 2 korda väiksem kui polüamiidkiududel. Teflonkiududele ei avalda pea mingit toimet keev väävelhape, suitsev lämmastikhape ja kuningvesi. Teflonkiudude heaks omaduseks on vastupanu pikemaaegsele kõrgema temperatuuri toimele, näiteks 260° C temperatuuril kahe tunni järel kvaliteediarv on 1,68 g/denier'lt langenud 1,37 g/denier'le, kusjuures selline tugevus säilib 8 ööpäeva. Teflonikangast saab stabiliseerida 315° C 1 minuti jooksul vabas ole-

kus. Teflonkiudusid ei saa peaaegu üldse värvida. Polütetrafluoretüleen omab väga häid elektriisolatsioonilisi omadusi, friktsioonilisi (madalat hõõrumiskoefitsienti) ja kõrget ilmastikukindlust.

Kasutamine. Vaatamata polütetrafluoretüleeni tootmistehnoloogilise protsessi ja töötlemise keerukusele, kõrgele hinnale — 1 lb 14 dollarit (1 lb = Ameerika nael) — suureneb järjest tema kasutamine tööstuses. Teda kasutatakse peamiselt seal, kus keemilise agressiivse toime poolest ja kõrgema temperatuuri juures teised kiud pole kasutatavad.

Polütetrafluoretüleeni kasutatakse edukalt keemiatööstuses mitmesuguste kaitsemembraanide, tihendmaterjalide, vaateklaaside jm. valmistamiseks. Teflonkangaid kasutatakse keemiatööstuses agressiivsete vedelike ja gaaside ning vedelkütuste ja õlide filtreerimiseks, kaitseriietuse valmistamiseks.

Teflonkiudusid kasutatakse eriotstarbeliste köite, transportlintide ja rihmade, kirurgilisteks otstarveteks ja värvainete sõelte valmistamiseks. Polütetrafluoretüleenkiud oma kõrge hinna, niiskuse mitteabsorbeerimise, peaaegu mittevärvitavuse ja teatud rasvasuse tunde poolest pole leidnud tarbeesemete valmistamiseks suurt levikut, kuid tehnikas rakendatavuse poolest omab ta mainimisväärset tähtsust.

Ftorlonkiud

Fluori sisaldavatest polümeeridest kiudaine ftorlooni saamise menetluse autoreiks on nõukogude teadlased Rogovin ja Zasulina.

Erinevalt polütetrafluoretüleenist on mõned fluori sisaldavad vinüülsed kopolümeerid tavalistes lahustites, näiteks atsetoonis lahustuvad. See asjaolu muidugi lihtsustab ftorloni tootmisprotsessi ja võimaldab saada küllaldase tugevusega kiudainet. Ftorloni ketramine on läbiviidav atsetoonlahusest nii kuiv- kui ka märgmenetlusel (ketrusvannis 4% atsetooni vesilahus).

Ftorlonkiude võib juba tavalisel temperatuuril venitada 3—4 kordseks oma esialgsest pikkusest. Täiendavat venitamist võib teostada 160° C temperatuuril.

Ftorloni omadustest võib mainida järgmisi: erikaal (tihedus) 2,13, kiu eritugevus, mida on venitatud 1500—2000%, on 100—120 kg/mm^2. See eritugevus ületab igasuguse teise keemilise kiu ja ka peaaegu kõikide looduslike kiudude (välja arvatud ramii ja lina) eritugevuse. Selline kiu eritugevus pole tavalisteks kasutusotstarveteks vajalik. Kõrge eritugevusega kiu tootmine on seotud tehnoloogilise protsessi keerukamaks muutmisega ja õigustab ennast, kui kiudu kasutatakse erilisteks otstarveteks.

Kiu hügroskoopsus 65% relatiivse õhuniiskuse juures on 0,4%. Kiu tugevus ja venivus on sama mis kuivas olekus.

Valguskindluse poolest ületavad ftorlonkiud polüakrüülnitriil-

kiude. Ftorlonkiud on kõrge elastsusega, selles omaduses jäävad nad ainult polüamiidkiududest vähe maha.

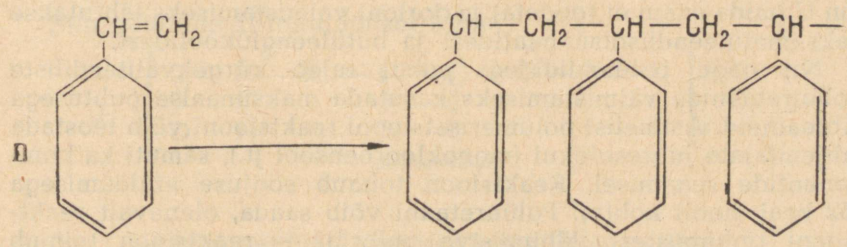
Mitteregulaarse struktuuriga kopolümeerist saadud ftorlonkiudude kuumuskindlus on palju madalam kui teflonkiududel. Parimate mehaaniliste omadustega ftorlonkiududest valmistatud esemeid võib kasutada maksimaalselt 120—130° temperatuuridel. Kuumuskindluse poolest ftorlon jääb polütetrafluoretüleenist tublisti maha (viimaste pehmenemistemperatuur 327° C).

Keemilistele toimetele on ftorlonkiud samasuguse püsivusega kui teflonkiud. Nii on ftorlonkiud täiesti vastupidavad kontsentreeritud lämmastikhappele normaalse kui ka kõrgema temperatuuri juures. Fluori sisaldavaid kiudusid on otstarbekohane kasutada filterriiete, eririietuse, mitmesuguste tihendmaterjalide valmistamiseks, kus on tegemist keemiliste ainete agressiivse toimega.

Tefloniga võrreldes ftorlon on mehaaniliste omaduste poolest parem, kuid kuumuskindluse poolest märgatavalt halvem.

c) Polüstürool (polüvinüülbensool)-kiud

Polüstürooli saadakse aromaatse süsivesiniku stürooli polümeriseerimisel. Stürooli saadakse bensoolist ja etüleenist. Stürool on hästi polümeriseeruv ühend ning moodustab seejuures pikki ahelaid.



Polüstüroolkiudainet võib saada osaliselt kuumutamisel, osaliselt pehmenenud polümeeri surumisel läbi ketrusdüüsi või lahusest ketramisel (polüstürool lahustub bensoolis). Kuni viimase ajani polüstürool-kiudained pole oma väikese hügroskoopsuse (niiskuse imavus vähem kui 0,1%), madala termokindluse (pehmenemistemperatuur 80—90° C) ja madalate mehaaniliste tugevusomaduste tõttu omandanud tekstiilkiudainetena suurt tähtsust. Polüstüroolkiudaineid kasutatakse elektriisolatsiooni otstarveteks.

Lähemas tulevikus polüstüroolist, peale uute ahelpolümerisatsiooni menetluste rakendamist, võib saada stereoregulaarseid (isotaktilisi) polümeere, mille omadused ületavad kaugelt seni tuntud tavalise polüstürool-kiudaine omadusi.

d) Polüuretaankiud

Vahepealsel kohal polüamiidide ja polüestrite suhtes asuvad 1937. a. O. Bayeri, H. Rinke ja nende kaastööliste poolt avastatud polüuretaanid. Neis esineb uretaan-rühmitus $-\overset{H}{\underset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-$, mis ei ole ester ($-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-$) ega ka amiidrühmaks ($-\overset{H}{\underset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-$) ning omab terve rea sellele lineaarsele polümeerile omapäraseid omadusi. Polüuretaane tähistati margiga perlon U, nüüd dorloniga. Nad omavad eeskätt tähtsust plastmassina, teises järjekorras harjasning tehisjõhvkiuna. Polüuretaane pole praktiliselt puht-tekstiilkiudainetena kasutatud. Polüuretaanide valmistamiseks töötati välja mitmesuguseid menetlusi, neist parimaks osutub eelpoolmainitud autorite menetlus, kus lähtutakse diisotsüanaatidest ja glükoolidest:

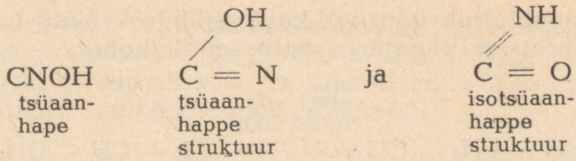
$$OCN \cdot R \cdot CO + HO \cdot R' \cdot OH \rightarrow [- OCNH \cdot R \cdot NH \cdot COO \cdot R' \cdot O]_n -$$

R — süsivesinikradikaal
R′— „ „

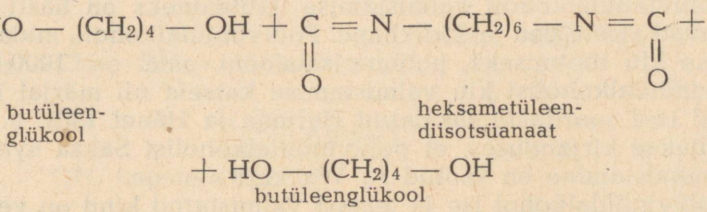
Peale mainitud reaktsiooni võib veel teisi reaktsioone kasutada polüuretaanide saamiseks. Lineaarsete polüuretaanide perlon U (mida enam ei toodeta) ja dorloni valmistamiseks lähtutakse heksametüleendiisotsüanaatidest ja butüleenglükoolidest.

Nii nagu polüamiididegi puhul tuleb kõrgekvaliteediliste polüuretaanide valmistamiseks kasutada maksimaalse puhtusega lähteaineid. Astmelist polümerisatsiooni reaktsiooni võib teostada lahjendajate juuresolekul (monokloorbensool jt.), samuti ka komponentide segamisel. Reaktsioon toimub soojuse eraldamisega (52 kcal mooli kohta). Polüuretaani võib saada, olenevalt reaktsiooni tingimustest: läbipaistva pulbrina — reaktsioon toimub lahuses ja ühtlase sulatisena, kui glükoolile kuumutamisel lisandada diisotsüanaate. Saadud sulatisest saab otsekohe kedrata niiti, jõhvkiudu, linti või filmi. Polüuretaanide puuduseks on nende madal sulamistäpp 183° C ning seetõttu pole kvaliteetse sünteetilise tekstiilkiudainena kasutatav. Polüuretaankiu dorloni erikaal on 1,21. Polüuretaane nende heade tugevusomaduste ja suhteliselt suure happekindluse tõttu saab tehnikas kasutada.

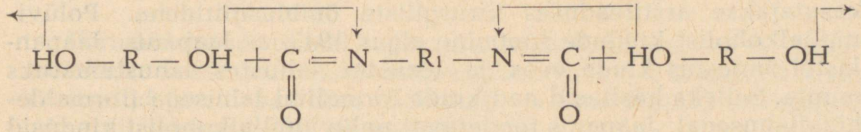
Polüuretaane valmistatakse varem vaadeldud polümerisatsiooni ja polükondensatsiooni menetluste kõrval veel nn. polüaditsioonmenetlusel. Siin kasutatakse nn. diisotsünaate, millised on tsüaanhappe CNOH derivaatideks. Tsüaanhape võib esineda kahes vormis vesiniku ümberasetuse tõttu:



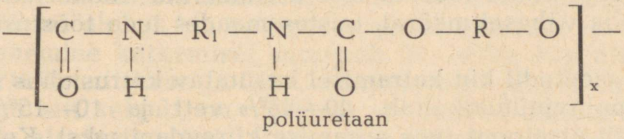
Diisotsüanaadid annavad amiino- või alkoholrühmadega, siin alkoholi OH-rühmaga kergesti molekulsidemeid heteroaatomile (kreeka k. héteros — võõras, teistsugune) läbi eelmainitud rühmade vesinikaatomite nihutamisel.



Ülevaatlikkuse mõttes tähistame $(CH_2)_4$ R-ga ja $(CH_2)_6$ R_1-ga.



Siin näidatud H-nihutamisel tekib

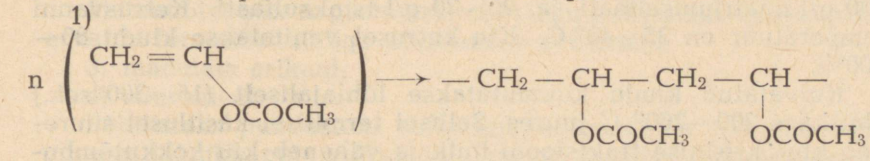


e) Polüvinüülalkohol-(polüvinüülatsetaat)kiud

Polüvinüülalkoholist valmistatavad kiud sarnanevad hüdrofiilsuse tõttu tselluloosi baasil toodetud keemilistele kiududele ühise omaduse tõttu, see on hüdroksüülrühmade sisalduse poolest.

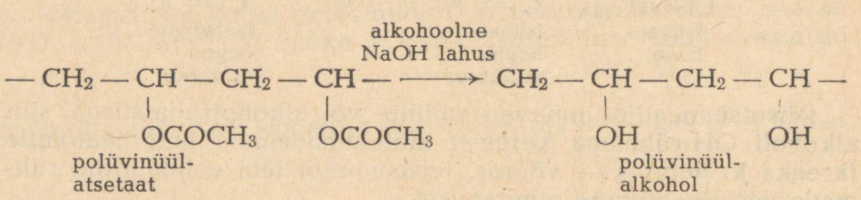
Polüvinüülalkoholi saamiseks tuleb kasutada järgmist käiku: vinüülatsetaadi polümerisatsioonil tekib polüvinüülatsetaat

1)



2) polüvinüülatsetaadi käsitamisel leelishüdroksüüdide (tava-

liselt naatriumhüdroksüüdi või kaaliumhüdroksüüdi) toimel tekib seebistamisprotsessi tagajärjel polüvinüülalkohol:



Polüvinüülalkoholi valmistamise lähteaineks on hästi kättesaadavad atsetüleen ja äädikhape. Polüvinüülalkoholi, mida kasutatakse kiu tootmiseks, polümerisatsiooni aste on 1000—2000. Polüvinüülalkoholist kiu valmistamise katseid nii märjal kui ka kuival teel sooritasid sakslased Herman ja Hänel 1931. a. (Veel märgitakse kirjanduses, et polüvinüülalkoholist Saksa synthofil-kiu valmistamine on seotud A. Wackeri nimega.)

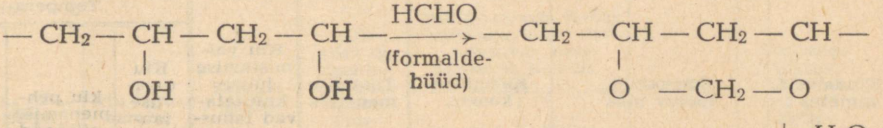
Polüvinüülalkohol ise ja temast valmistatud kiud on vees kui ka leelistes lahustuvad, mille tõttu sellise kiu kasutusalad on võrdlemisi piiratud. Vees lahustuvaid polüvinüülalkoholist kiude kasutatakse arstiteaduses kirurgiliste õmblusniitidena. Polüvinüülalkoholist kiudude tootmine algas 1942. a. Jaapanis. Jaapanlastel õnnestus kiude vees ja leelistes lahustes lahustumatuks muuta. Selleks käsitasid nad kiude formaliini lahusega (formaldehüüdlahusega). Jaapanis toodetavat polüvinüülalkoholist kiudusid tuntakse kuraloni ja vinüloni nime all. Jaapanis toodeti polüvinüülalkoholist kiudu 1953. a. 4000 t. Ameerika Ühendriikides toodetakse teda vähesel määral, teistes maades teda tööstuslikult ei toodeta.

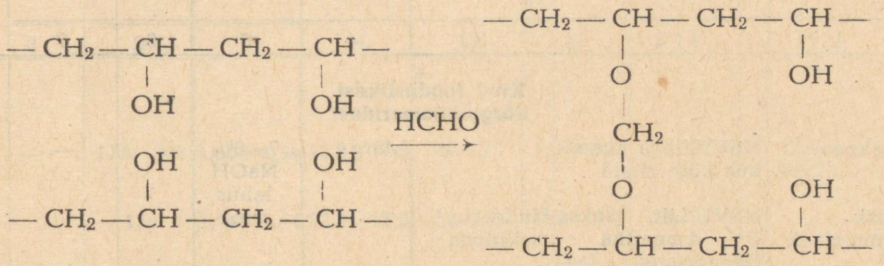
Kuival meetodil kiu ketramisel kasutatav ketruslahus sisaldab 40—45% polüvinüülalkoholi, 40—45% vett ja 10—15% etüülalkoholi või atsetooni (vee auramise kiirendamiseks). Ketrussahtis on temperatuur 100—120° C.

Vinülonkiu (nii tehissiidi kui staapelkiu) tootmist teostatakse märjal meetodil. Märjal meetodil kiu ketramisel kasutatakse 12—18% polüvinüülalkoholi sisaldusega vesilahuseid. Ketruslahusele lisandatakse kiu koaguleerimise kiirendamiseks 0,5—2% naatriumsulfaadi lahust. Ketruslahuse temperatuur on 60—70° C. Kiu moodustumine toimub tugevakontsentratsioonilises ketrusvannis: 350—400 g/l ammooniumsulfaati või 300—400 g/l naatriumsulfaati ja 20—30 g/l tsinksulfaati. Ketrusvanni temperatuur on 35—40° C. Kiu ketrusel venitatakse kiudu 80—100%.

Kuivatatud kiudu kuumutatakse lühiajaliselt (15—300 sek.) õhu käes 200—260° C juures. Sellisel termilisel käsitlusel suureneb kius kristalse fraktsiooni hulk ja väheneb kiu kokkutõmbumine kuumas vees, kuid vees lahustuvus jääb siiski püsima.

Et kiudu vees lahustumatuks muuta, siis käsitletakse teda, nagu eespool vaadeldud tehisvalkkiudude puhulgi, formaldehüüdiga. Formaldehüüdiga käsitlus toimub nn. kõvendusvannis, mis kujutab endast kondensatsiooni protsessi:





Formaldehüüdi toimel tekivad atsetaalsed sidemed nii makromolekuli sees kui makromolekulide vahel. Formaldehüüdiga käsitsetud kiudu pestakse hoolikalt ja kuivatatakse. Valmistatakse nii tehissiidi kui ka staapelkiudu.

Kiu omadused. Kiu katkemispikkus kuivas olekus on 18—50 km. Pikenemine katkemisel on 15—30% kiu esialgsest pikkusest. Märjas olekus kiu katkemistugevus väheneb 10—15% võrra ja pikenemine katkemisel suureneb 20—40%. Kiu niiskuse imavus 65% õhuniiskuse ja 20° C temperatuuri juures on 5%.

Nagu siit selgub, on vinüloni veeimavus suurem kui polüamiid- ja atsetaatkiududel, lähenedes puuvilla veeimavusele. Erikaal on 1,21 g/cm^3. Vinüloni vastupidavus kulumisele (hõõrumisele) on sama suur kui polüamiidkiududel. Kiu elastsus on halvem kui teistel süsinikahelaga kiududel, kuid siiski kõrgem kui viskoos- ja puuvillakiul.

Kiud on värvitavad atsetaat- ja substantiivvärvidega.

Polüvinüülalkoholist kiududel on olulisi eeliseid regenereeritud või hüdraattselluloosist kiudude ees ja nimelt järgmisi:

1) hapete ja leeliste suhtes on nad püsivad;
2) tehnoloogilises protsessis ei eraldu kahjulikke gaase (välja arvatud formaldehüüdiga käsitlemise protsess);
3) madalam erikaal;
4) suurem elastsus.

Põhilisteks puudusteks selle kiu tootmisel on tooraine baasi piiratus (äädikhape), polüvinüülalkoholi saamise protsessi keerukus ja tema kõrge hind.

Keemiliste kiudainete liigitus, tootmistehnoloogilised
(A. Pakšveri, A. Konkini

S — siid (lõputa pikkusega niit), ST — staapelkiud,

Kiudaine nimetus	Kiudainet tootev maa	Keemiline koostis	Tootmise menetlus	Kiu valmistamise juures kasutatavad lahustid	Tempera-	
					Kiu tugevuse languse algus	kiu pehmenemise piirkond
1	2	3	4	5	6	7
		Kiud looduslikest kõrgpolümeeridest				
Viskoos	NSV Liit ja enamikus kõik riigid		Märg	7—8% NaOH lahus		—
Vask-ammoniaak	NSV Liit, Saksa DV, Ameerika Ühendriigid, Jaapan, Itaalia, Saksa FV	Hüdraat-selluloos	„	sama		
Fortisan	Ameerika Ühendriigid		—	—	150	—
Atsetaat	NSV Liit, Ameerika Ühendriigid, Inglismaa, Belgia, Kanada, Saksa FV, Prantsusmaa, Itaalia, Jaapan	Tselluloosi äädikhappeester	Kuiv	Atsetoon	93—100	204—245
Triatsetaat	Inglismaa, Ameerika Ühendriigid		Märg või kuiv	sama	—	
		Valk-kiudained				
Aslon	Ameerika Ühendriigid		Märg	7—8% NaOH vesilahus	176	—
Ardil	Inglismaa	Taimse päritoluga			—	—
Vikara	Ameerika Ühendriigid				182	—
		(Kaltsium) -Alginaatkiudaine				
	Jaapan	Taimse päritoluga vetikas Algiinhape (polümannuroonhape)	Märg	Na_2CO_3 vesilahus		

tingimused ja füüsikalis-mehaanilised omadused ja G. Kukini järgi)

TJ — tehisjõhv (monokiud, monofiil)

tuur °C		Erikaal g/cm³	Kiu niiskuse sisaldus 65% relatiivse õhuniiskuse juures	Märgtugevus %-des kuivtugevusest (65% relatiivse õhuniiskuse juures)		Tootmise vorm	Tootmise ulatus (tööstuslik või katseline)
kiu sulamise piirkond	kiu lagunemise piirkond			tugevus venitamisel	katkemispikenemine		
8	9	10	11	12	13	14	15
—	175—200	1,50—1,54	12,8—13,9	40—70	115—155	S, ST	Tööstuslik
	150	1,51—1,54	12,3—13,5	54—56	170—194	S, ST	"
—	175—200	1,50—1,52	—	85	100	S	"
260	—	1,3—1,35	5,9—6,8	62—80	130—133	S, ST	"
		1,29	—	56—60	140—160	S, ST	"
—	243—245	1,30	—	47—48	100—114	ST	"
—	—	1,30	—	—	—	—	"
—	—	1,25	—	46—60	120—128	ST	"
		1,78	20,4				"

1	2	3	4	5	6	7
		Kiudained sünteetilistest kõrgpolümeeridest				
HETERO-AHELAGA						
A. Polüamiidid						
Kapron	NSV Liit		Ketrussulatisest	—	—	
Perlon L	Saksa		"	—	—	
Silon	Tšehhoslovakkia		"	—	—	
Nailon 6	Ameerika Ühendriigid	Polükaprolaktaam	"	—	—	200
Grilon	Šveits		"	—	—	
Lilion	Itaalia		"	—	—	
Amilaan	Jaapan		"	—	—	
Ónant	NSV Liit	Polüönantolaktaam	"	—	—	215—218
Rilsan	Prantsusmaa, Brasiilia	Polüundekaanamiid	"	—	—	—
Nailon 6	Ameerika Ühendriigid, Inglismaa, Jaapan, Kanada, Prantsusmaa, Itaalia	Adipiinhappe ja heksametüleen diamiini polümeer	"	—	—	235
Aniid	NSV Liit		"	—	—	235
Perlon T	Saksa		"	—	—	—
B. Polüestrid						
Lavsan	NSV Liit		Ketrussulatisest	—	—	
Terüleen	Inglismaa, Kanada, Saksa FV		"	—	—	
Dakron	Ameerika Ühendriigid	Polüetüleentereftalaat	"	—	—	230—240
Tergal	Prantsusmaa		"	—	—	
Terital	Itaalia		"	—	—	
Lanon	Saksa DV		"	—	—	
C. Polüuretaanid						
Perlon U	Saksa FV	Heksametüleendiisotsüanaadi ja butaandiooli polümeer				170—175

8	9	10	11	12	13	14	15
		1,14	3,2—3,5	85—90	—	S, ST, TJ	Töös-tuslik
		1,14	4,3	85—90	104	S, ST, TJ	"
		1,14		85—90	—	S	"
214—218	305—310	1,14		85—90	—	S, ST	"
		1,14		90		S, TJ, ST	"
		1,14		85—90		S	"
		1,14		85—90		S, ST	"
223—230	300	1,1	2,2	85—90	—	S, ST	Katse-line
183—185	—	1,0—1,04	—	95	—	TJ	Töös-tuslik
250—255	290—300	1,14	3,8—4,0	85—90	110—115	S, TJ, ST	"
250—255	290—300	1,14	3,8—4,0	85—90	—	S, TJ, ST	"
—	290—300	1,14	3,8—4,0	85—90	—	—	"
		1,38	0,4—0,5	100	100	S, TJ, ST	"
		1,38	0,4—0,5	100	100	S, ST	"
250—256	—	1,38	0,4—0,5	100	100	S, ST, TJ	"
		1,38	0,4—0,5	100	100	—	"
		1,38	0,4—0,5	100	100	—	"
		1,38	0,4—0,5	100	100	—	"
183	—	1,19	1,0—1,5	90		S, ST, TJ	"

1	2	3	4	5	6	7
SÜSINIK-AHELAGA						
A. Polü-vinüül-kloriidid						
Rovüül	Prantsusmaa	Polüvinüül-kloriid	Kuiv		—	125—130
Fibrovüül	"				—	
Termovüül	Saksa				—	100—105
Kloriin	NSV Liit			Atse-toon	—	105—110
Pe Ce	Saksa DV		Märg	"	—	80—90
B. Polü-etüleenid						
Polüteen	NSV Liit, Ameerika Ühendriigid, Saksa FV, Inglismaa	Polüetüleen	Ketrus-sulati-sest	—	—	107—113
Kurleen	Inglismaa	"		—	—	90
C. Polü-akrüül-nitriilid						
Nitron	NSV Liit		Märg	Dime-tüülfor-mamiid	—	
Orlon	Ameerika Ühend-riigid	Polüakrüül-nitriil	Kuiv	"	—	
Pan	Saksa FV		"	"	—	190—250
Dralon	Saksa		"	"	—	
Volkrülon	Saksa DV		Märg	"	—	
D. Polü-vinüül-alkoholid						
Vinülon	Jaapan	Polüvinüül-alkohol	Märg või kuiv	Kuum vesi	—	70—77
Kuralon	"	"	"	"		—
Segapolü-merisaadid (kopolü-meerid)						
Vinjon	Ameerika Ühend-riigid	88%/12% vinüül-kloriid vinüülatse-taat	Kuiv	Atsetoon	—	70—77

8	9	10	11	12	13	14	15
—	150—155	1,4	0	100	—	S, ST	Töös-tuslik
—		1,4	0	100	—	ST	„
	150—155	1,35	0	100	—	ST	„
—	140—150	1,47—1,6	0	100	—	S, ST	„
		1,44	0	100	—	ST	„
110—120	—	0,92	0	100	100	TJ	„
100—120	—	—	0	100	—	S, TJ	„
—	—	1,11—1,17	—		—	ST	„
—	—	1,14—1,17	1—2		100	S, ST	„
—	—	1,20	1	85—100	—	S, ST	„
—	—	1,17	—		—	ST	„
—	—	—	—		—	ST	„
—	—	1,31	4,5—5,0	—	—	—	„
—	—	—	—	—	—	S, ST	„
—	—	1,33—1,36	0,5	—	—	S, ST	„

1	2	3	4	5	6	7
Saran	Ameerika Ühendriigid, Kanada, Jaapan	85%/15% vinülideenkloriid vinüülkloriid	Pastakujuline polümeer surut. läbi filjeri avade			117—135
Vinjon N	Ameerika Ühendriigid	Vinüülkloriid akrüülnitriiliga	Märg	Atsetoon	—	125—135
Dainel	"	"	"	"	—	125—135
Akrilan	"	Akrüülnitriil vinüülatsetaadiga	"	"	—	150—160
X-51	"	Akrüülnitriilmetüülmetakrülaadiga				290

Kui Nõukogude Liidus lahendatakse kiiremas korras ulatuslikult odava atsetüleeni tootmise küsimus, sest teatavasti on atsetüleen odavaks lähteaineks äädikhappe kui ka vinüülatsetaadi saamisel, siis võib vinüloni-tüüpi kiu ja sellest mitmesuguste esemete tootmine märkimisväärset huvi äratada.

Tabel 20

Nõukogude Liidu sünteetiliste kiudainete tugevusomadused R. H. Freidlina ja Š. A. Karapetjani järgi

	Tõmbetugevus	
	eritugevus kg/mm²	katkemiskilomeetrites
Ənant	45—80	40—70
Kapron	45—75	40—70
Nailon	46—78	40—68
Aniid	40—69	35—60
Lavsan	46—70	35—54
Nitron	38—46	32—39
Kloriin	18—22	12—15

8	9	10	11	12	13	14	15
150—160	—	1,65—1,75	0	100	100	TJ	Töös-tuslik
190—200	—	1,31—1,35	0,5	—	—	S	"
190—200	—	1,31—1,35	0,5	86—100	100	ST	"
235	—	1,13—1,17	1,8	90—100	100	ST	"
—	—	1,17	1,5—1,6	85—97	100	S, ST	"

Tabel 21

Tähtsamate kiudainete keskmised erisoojused ja soojusjuhtivusarvud P. Kochi jt. järgi

Kiudaine	Erisoojus c kcal/kg °C	Soojusjuhtivus-arv* kcal/m. h. °C
Puuvill ja teised taimkiud	0,317 kuni 0,324	0,061
Viskoossiid	0,324	0,061
Viskoostsellvill (normaal-tüüpi)	0,324	0,054
Lambavill	0,326	0,047
Atsetaatlõng	—	0,043
Looduslik siid	0,331	0,043
PeCe-kiud	—	0,036
Asbest	0,251	0,050
Klaasvill	0,157	0,032
Õhk, p=konst.	0,240	0,022
v=konst.	0,172	(20° C)

* Pakkimistiheduse 0,5 juures

Tabel 22

Tähtsamate kiudainete tugevus- ja venivusomadused kuivas ja märjas olekus (Kochi, Schmidhäuseri jt. andmeil)

Kiudaine	Katkemistugevus		Katkemisvenivus	
	Katkemispikkus kilomeetrites kuivalt	Relatiivne märgtugevus %	kuivalt %	märjalt %
1	2	3	4	5
Puuvill, ida-india	17—29			
ameerika	24—32	102—107	7—10	7—11
egiptuse	28—38			
(Sea-Island)	kuni 53			
Lina ja kanep, elementaarkiud	30—60	102—106	3—5	4—7
tehniline ketruskiud	40—80		2—3	2—3
Ramii	40—60	116—125	2—3	2—3
Džuut	30—34	99—104	1,3	1,3
Kõrvenõges	20—40	100—104	3—4	4—5
Manila ja sisal	35—45	—	2—3	—
Lambavill	10—16	76—97	25—48	30—62
Looduslik siid	27—40	80—90	18—24	25—30
Viskoossiid normaal	11—19	45—60	17—22	24—32
kordsiid	25—30	55—65	10—16	18—24
tugevsiid[1]	36—45	70	6—8	6—10
Tsellvill puuvillapeenus	18—26	48—63	11—20	12—26
villapeenus	14—23	45—63	11—31	18—38
kõrge märgtugevusega	29—32	65—70	15—18	16—20
Vaskammoniaakkiud puuvillapeenus	22—24	54—58	18—19	17—19
villapeenus	14—18	59—67	17—23	25—29
Vaskammoniaaklõng	13—18	53—67	11—16	19—30
Atsetaatkiud	13—16	58—70	16—31	26—45
Atsetaatlõng normaal	10—13	56—68	20—24	26—36
venitussiid	27—36	62—65	4—7	5—8
fortisaan[2]	42	90	6	6
Kaseiinkiud (piimavill)	6—9	40—55	25—60	60—110
PeCe-kiud	10—17	99—109	24—46	30—46
Saran	16—23	100	20—30	—
Vinjon ST	20—28	102—105	20—35	20—35
Vinjon N	38—41	102—105	8—9	8—9
Orlon	41	95	19	20
Perlon L	48—55	85—90	16—24	18—25
Nailon	54—65	90—95	14—20	20
Terüleen	kuni 70	—	18	—
Klaaskiud, jäme	37—45	85—95	2—3	3—4
peen	90—110	60—95	2—3	3—4

[1] Lilienfeldi menetlus
[2] Venitatud ja seebistatud

V. KIUDAINETE KVALITATIIVNE ANALÜÜS

Seoses keemiliste kiudainete tootmise kiire arenguga on tavalistele looduslikele kiudainetele — puuvillale, villale ja siidile — ning juba varem tuntud tselluloostehiskiududele lisandunud arvukas hulk sünteetilisi kiudaineid, mida toodetakse erineva keemilise koostisega sünteetilistest polümeeridest. Praktikas tekib väga tihti vajadus ühe või teise tekstiiltoote (riidekanga, lõnga, niidi või mõne valmiseseme) keemilise koostise määramiseks. Tänapäeval kasutatakse keemilisi kiudaineid tekstiilitööstuses väga laialdaselt segudes looduslike tekstiilkiudainetega või puhtal kujul. Peale selle kasutatakse keemilisi kiudaineid mitmesugusteks tehnilisteks otstarveteks tööstuses kaitseriietusena, filtermaterjalina jm.

Nagu juuresolevast tabelist nähtub, koosnevad kiudained tselluloosist, tselluloosiestreist, valkudest, anorgaanilistest räniühendeist või paljudest erineva koostisega polümeerseist ühendeist (polüamiididest, polüvinüülkloriidist, polüakrüülnitriilist, polüestrist, polüuretaanist, polüetüleenist, polütetrafluoretüleenist, polüvinüülalkoholist, polüstüroolist ja mitmetest segapolümerisaatidest). Selliste ainete kindlakstegemine on seotud terve rea eelkatsetega — mikroskoopiliste uurimiste ja süstemaatiliselt teostatavate tõestusreaktsioonidega.

LIHTSAMAD EELKATSED

Lihtsamad eelkatsed on: 1) põletusproov, 2) kuivdestillatsioon, 3) kontsentreeritud väävelhappe toime, 4) leelise pliilahuse toime, 5) sipelghappe toime, 6) atsetooni toime, 7) fenooli toime.

Need eelkatsed annavad õigeid tulemusi, kui on tegemist ühtlase koostisega kiumaterjaliga, kiudude segude puhul pole eelkatsete tulemused kindlad.

Tabel 23

Tekstiilkiudained

Pea- ja alarühmad	Tähtsamad esindajad
I. Looduslikud kiudained:	
1. Taimsed	Puuvill, lina, kanep, ramii
2. Loomsed	Vill, loomade karvad, siid
3. Anorgaanilised	Asbest, basalt
II. Keemilised kiudained:	
1. Looduslikest tooraine-test	
a) Tselluloos	Viskoos- ja vasktehiskiud
b) Tselluloosiester	2½-atsetaat-tehiskiud, 3-atsetaat
c) Algiinhape	Kaltsium-alginaatkiud
d) Taimne valk	Ardil, tseiin
e) Loomne valk	Lanital, tiolan, fibrolan, merinowa jt.
f) Anorgaanilised	Klaas-, räbu-, kivim- ja metallkiud
2. Orgaanilistest sünteetilistest toorainetest	
a) Polüamiid	Nailon, perlon L, kapron, grilon, rilsan, frilon, silon, aniid jt.
b) Polüvinüülkloriid	PeCe, rovüül, kloriin jt.
c) Polüakrüülnitriil	Orlon, pan, wolkrülon, nitron
d) Polüester	Terüleen, dakron, lavsan
e) Segapolümerisaadid: (kopolümeerid)	
vinüülkloriid	Vinjon
vinüülatsetaat 88/12%	Vinjon HH
vinüülkloriid/vinülideen-kloriid 85/15%	Saran, velon
vinüülkloriid/akrüülnitriil 60/40%	Dainel, vinjon N
akrüülnitriil-segapolümerisaat 85/15%	Akrilan, fibre X51
vinülideenkloriid/vinüülkloriid/akrüülnitriil 83/15/2%	PeCe-120
f) Polüuretaan	Perlon U, dralon
g) Polüvinüülalkohol	Vinülon, kuralon
h) Polüstürool	Stürofleks
i) Polüetüleen	Polüetüleen jt.
j) Polütetrafluoretüleen	Teflon

1) Põletusproov

Põletusproov on üks lihtsamaid võtteid ja oli varem kergesti rakendatav ühe või teise kiuliigi kvalitatiivseks kindlaksmääramiseks. Keemiliste kiudude tootmise arenemisega käsikäes toodetakse hulgaliselt sünteetilisi kiude, mis oma keemilise ehituse

ja omaduste poolest on üksteisest väga erinevad, mistõttu põletusproove tuleb eriti hoolikalt teostada. Siin tuuakse ära põletusproovi teostamise kohta juhis. Põletusprooviks tuleb võtta niite, kiude, karvu igast lõnga liigist, nii koest kui ka lõimest, samuti ka igast värvitud lõngast. Proovitavad kiud viiakse pintseti abil ettevaatlikult mikroleegi (väikese gaasileegi) kohale, kusjuures kiude hoitakse nurga all, mitte aga vertikaalselt. Siis eemaldatakse proov leegi lähedalt ja vaadeldakse proovi. Kustumisel põletatakse uuesti ja eemaldatakse leek, kuni proovitav kiud on lõpuni põletatud.

Tabel 24

Looduslike ja tehiskiudainete põletusproovid

Põlemise iseloom	Lõhn	Jääk	Kiuliik
1	2	3	4
a) Kiire ja ühtlane põlemine	Paberi ja õlgede põlemise lõhn	Vähe kollakashalli või sinakashalli jääki, süsinikuvaba tuhk	Kõik looduslikud taimsed kiudained ja tselluloosi baasil toodetud tehiskiud, välja arvatud atsetaatkiud
b) Aeglane põlemine. Kustub leegi eemaldamisel lühikese põlemise järel	Karvade või sarve põlemise lõhn	Sulanud šlaki taoline jääk (kuulikene)	Lambavill, loomade karvad, looduslik siid, kaseiinvill, sojaoavalkudest kiud, maapähkli ardil
c) Põleb halvasti (järelhõõgumine!). Niidid kõverduvad, säilitavad oma kuju	Põlenud juuste lõhn	Valged ja pruunikad tuhad, mis puudutamisel kergesti kokku langevad	Tugevasti raskendatud looduslik siid (metallide sooladega, näit. tina)
d) Sulab ja põleb	Terav hapu	Alguses mullitaoline söene kuulike, siis valge tuhk	Atsetaatkiud (ka triatsetaatkiud)
e) Põlematu 1. Osaliselt hõõguv 2. Sulab kiiresti, ei toimu leegiga põlemist	 a) püridiini taoline b) vastik kõrvetav	 Klaasjas, läikiv tumepruun sulatis tumepruun sulatis	Mineraaltekstiilkiud: asbest, klaas, metallniidid (klaas sulab Bunseni põleti leegis!) Polüamiid (nailon, perlon L) PeCe-kiud

2) Kuivdestillatsioon

Uuritavat kiudainete proovi kuumutatakse kuivas katseklaasis ettevaatlikult lahtise gaasileegi kohal, eralduvate aurude reaktsiooni uuritakse katseklaasi ülemisele servale asetatud niiske sinise ja punase lakmuspaberi abil. Happelised aurud muudavad sinise lakmuspaberi punaseks, aluselised aurud muudavad punase lakmuspaberi siniseks. Kiudude kuivdestillatsioonil võib eralduda väävelvesinikku, mis värvib pliiatsetaatpaberi pruuniks. Viimasel juhul on tegemist kas villa või loomade karvadega või keemiliste valktehiskiududega. Sünteetiliste kiudude puhul tuleb kauem kuumutada, algul võivad aurud omada neutraalset reaktsiooni, mis hiljem omandavad happelise või aluselise reaktsiooni.

Tabel 25

Sünteetiliste kiudainete põletusproovid

PeCe-kiud rovüül, fibrovüül, kloriin	Ei toimu leegiga süttumist. Tulekoonuses kiire kokkukõrbemine mustaks värvumisega. Lõhn vastikult kõrvetav
Vinjon	Ei toimu leegiga süttumist, sulab ja tõmbub kokku kuulikeseks (erinevalt polüamiidkiududest). Lõhn terav, veidi magus
Vinjon N (dainel)	Ei toimu leegiga süttumist. Leegis toimub sulamine ja kokkutõmbumine, veidi magus lõhn
Polüteen (monofiil)	Süttub, põleb aeglaselt
Polüamiidid (nailon, perlon, kapron)	Ei toimu leegiga süttumist. Sulab aeglaselt leegis liimitaoliseks massiks. Lõhn püridiini-taoline
Perlon U	Ei toimu leegiga süttumist. Sulab tumepruuniks massiks, terav köhima ajav lõhn, taganeb leegi eest
Orlon, wolkrülon, nitron	Pruunikas, lagunedes kokkutõmbuv, siis põlev ja tahmuv. Pole erilist lõhna
Terüleen	Ei toimu leegiga süttumist. Ruumiliselt kokkusulav. Pole erilist lõhna.
Atsetaatkiud (võrdluseks)	Sulab ja siis põleb. Esmalt mullitaolised söesed kuulid, siis valge tuhk. Terav hapukas lõhn.

3) Väävelhappe toime

Väävelhappe prooviga võib eraldada villa ja karvu looduslikust siidist ja tsellulooskiududest (nii siid- kui ka tsellulooskiud lahustuvad), samuti osutub võimalikuks sünteetiliste kiudainete rühmas polüvinüülkloriidkiude kindlaks teha, kuna viimased, nagu vill ja karvad, ei lahustu väävelhappes.

4) Leelisese pliilahuse toime

2 g pliiatsetaati lahustatakse 50 milliliitris vees, millele lisandatakse naatriumhüdroksüüdi lahust (2 g NaOH on lahustatud 30 milliliitris vees). Katseklaasis olevale kiudude proovile valatakse leelisest pliilahust, mille järel soojendatakse katseklaasi gaasileegil. Väävlist vabastamata viskoostehissiid ja -tsellvill värvub pruunikaks.

5) Sipelghappe toime

Kontsentreeritud sipelghappes lahustumise tõttu on võimalik atsetaat-, polüvinüülatsetaal- (= vinülon) ja polüamiidkiude teistest kiududest eraldada, peale selle on võimalik ka polüamiidkiude (perloni, kaproni) ja nailoni rilsanist eraldada, kuna viimane lahustub ainult kuumas äädikhappes.

6) Atsetooni toime

Atsetoonis lahustuvuse järgi on võimalik atsetaattehissiidi ja -tsellvilla, samuti ka segapolümerisaatkiudu dainelit ära tunda. Samuti on võimalik atsetooni abil polüvinüülkiudude rühmas polüvinüülkloriid-kiude järelkloreeritud polüvinüülkloriid-kiududest (PeCe-kiud) eraldada, kuna viimased on atsetoonis lahustuvad.

7) Vedela fenooli toime

Polükondensaat-kiudude rühmas polüester- ja polüamiid-kiudude paremaks eraldamisreaktsiooniks on reaktsioon vedela fenooliga. Polüesterkiud lahustuvad ainult kuumas fenoolis, kuna polüamiidkiud lahustuvad juba külmalt. Peale selle lahustuvad ka atsetaattehissiid ja -tsellvill juba külmas fenoolis.

Uuritavate kiudainete proove tuleb väga paljudel juhtudel enne nende analüüsimist rasvast, õlist, metist ja apretuurist, samuti ka värvainetest vabastada, kui on tegemist värvitud proovidega. Selleks kasutatakse järgnevat töökäiku. (E. Merck, Chemisch-technische Untersuchungs-Methoden für die Textilindustrie, Darmstadt 1939.)

Metist vabastamine. Enne metist vabastamist tehakse mõne kvalitatiivse reaktsiooni abil kindlaks, millist liiki metiga on uuritavat toodet käsitsetud. Kiuproovile tilgutatakse joodilahust (1 g kahekordselt sublimeeritud joodi ja 5 g kaaliumjoodi lahustatakse 100 milliliitris vees). Tärklise olemasolul tekib sinine värvus, mis kuumalt kaob. Vastasel korral ekstraheeritakse kiuproovi etüülalkoholi ja bensooli seguga (1 : 1). Ekstraheeriva aine äraaurutamisel keedetakse osa jääki alkohoolses kaaliumhüdroksüüdi lahuses 1 minut. Seejärel lahjendatakse lahust veega ja loksutatakse hästi. Kui tekib vahtu ja lahus jääb selgeks, siis on tegemist seebistuva rasvaga. Kui aga leelisene alkoholi lahus muutub sogaseks, siis on tegemist seebistamatu rasvaga. Kiuproovis tõestatakse linaõli olemasolu, kui kiuproovi käsitlemisel 10%-lise naatriumsulfiidi lahusega tekib pruun värvus.

Tärklise sisalduse korral kasutatakse tärklist lagundavat (hüdrolüüsivat) ensüümi diastaasi. Diastaasi toimel viiakse tärklis üle lahustuvaks maltoosiks või linnasesuhkruks. Metist vabastatav kiuproov asetatakse vanni, mis sisaldab 2 g/l diastaasi (0,01 g diastaasi suhkrustab 2 tunni jooksul 55°C juures 2,5 g tärklist). Muidugi võib ka teisi ensüüme kasutada. Proov jääb umbes 12 tunniks vanni, kusjuures vanni pole enam vaja soojendada. Seejärel pestakse proovi veega ning lastakse õhu käes kuivada.

Linaõli ja vees lahustuvate mettide kõrvaldamiseks lastakse puhastataval kiuproovil 3 tundi toatemperatuuril seista vannis, mis sisaldab 10 g seepi ja 1 g naatriumperboraati 1 liitris. Seejärel asetatakse proov 70°C värskesse vanni ja lastakse proovil 1 tund selles seista. Seejärel pestakse proovi põhjalikult veega ja lastakse õhu käes kuivada. Pikemat aega seisnud ja juba vaigustunud linaõli metti pole võimalik sel teel kõrvaldada.

Apretuuri- ja aviveerimisvahendite kõrvaldamine. Kiuproovi ekstraheeritakse Soxlethi aparaadis etüülalkoholi ja bensooli (või eetri) seguga (1 : 1) 2 tundi. Seejärel kuivatatakse proov temperatuuri 85°C juures ekstraheeriva aine jääkide kõrvaldamiseks.

Atsetaattehissiidi ehk -tsellvilla ekstraheeritakse 2 tundi petrooleetriga (kergelt keev kuni 50°C). Polüvinüülkloriidkiude ekstraheeritakse puhta etüülalkoholiga. Veel teostatakse kiuproovi peale 1—2-kordset ekstraheerimist destilleeritud veega.

Värvainete kõrvaldamine. Kiududelt värvainete kõrvaldamiseks kasutatakse tavaliselt naatriumditioniti (vanem nimetus

naatriumhüdrosulfit) $Na_2S_2O_4$-lahust. Kuna viimase kasutamisel pole võimalik kiududes määrata oksü- või hüdrotselluloosi, siis käsitatakse proovi esmalt ammoniaagi või 5%-lise äädikhappega (ka alkoholiga) kui nõrgemate taandajatega soojendades, siis 1—2 minuti vältel keetmisel.

Värvitud tsellulooskiududelt saab värvainet enamasti kõrvaldada 80°C temperatuuril naatriumditioniti vannis (10 g/l), millele on 15 ml/l 1 38° Baume' kraadilist naatriumhüdroksüüdi lahust juurde lisatud. Seejärel loputatakse proovi põhjalikult veega. Juhul kui värvaine pole täielikult kõrvaldatud, asetatakse proov naatriumhüpokloriti pleekimisvanni, milles on 2 g/l kohta aktiivset kloori, ja lastakse seal kuni värvaine täieliku kadumiseni seista. Siis loputatakse hästi veega ja kõrvaldatakse viimased kloorijäljed naatriumtiosulfaadi lahusega (50 g/l) käsitlemisel. Kiuproovi loputatakse veel kord veega ja kuivatatakse õhu käes.

Värvitud valkkiudusid käsitletakse blankiit I lahusega (1 kuni 2 g/l) 70° temperatuuri juures, mille järel loputatakse veega ja lastakse õhu käes kuivada. Mõned küüpvärvained on naatriumditionitiga ja järgneval kuuma püridiiniga käsitlemisel kõrvaldatavad. Värvitud atsetaattehissiidilt või -tsellvillalt saab värvainet mitmes üksteisele järgnevas etüülalkoholi + bensooli (1 : 1) vannis hariliku temperatuuri juures kõrvaldada. Paljudel juhtudel saab sama efekti lahjendatud kloori lahuse toimel, millele on lisandatud veidi soolhapet. Proovi kuivatatakse 85° C juures.

K. Vogleri tekstiilkiudainete kvalitatiivse analüüsi käik

Anorgaaniliste ja orgaaniliste ainete segude analüüs erineb kiudainete segude analüüsist oluliselt sellepoolest, et viimases on üksikud komponendid mikroskoopiliselt äratuntavad. Seetõttu on üksikute koostiskomponentide määramine suhteliselt kergem ja võimaldab segudes komponentide vahekordi isegi teatava ligikaudsusega määrata. Kiudainete segudes üksikute kiudude kindlakstegemiseks tuleb eelkatsetele (ehk nagu tekstiilikeemikud ja -tehnoloogid sagedasti mainivad, „randmeproovidele") küllaldast tähelepanu osutada. Neist võib mainida järgmisi.

1) Pikikiu mikroskoopiline uurimine

Uuritavate lõngade mikroskoopilised preparaadid peavad andma ühtlaselt jaotatud kiududest hea ülevaate. Kudumi ehk mustrilise kauba juures on iseenesest mõistetav, et lõime ja koe ning üksikute värvitud niidisüsteemide komponente eraldi uuri-

takse, värvimata või heledates toonides värvitud materjali saab ilma töötlemata uurimiseks kasutada. Tumedaks, näit. mustaks või meresiniseks värvitud lõngu tuleb eelnevalt pleegitada või värvist vabastada tuntud viisidel.

Paraja, umbes 100-kordse suurenduse abil on võimalik kergesti ära tunda järgmisi kiudaineid:

a) taimsetest kiudainetest puuvilla, lina, kanepit, ramiidi ja džuuti;

b) loomsetest kiudainetest — villa ja loomade karvu.

2) Neokarmiin W-ga värvimine

Kui on olemas eelmise punkti all kindlaks tehtud kiudude kõrval veel teisi, mis ei oma iseloomulikke pinnastruktuure, siis tuleb kasutada kiudude värvimist neokarmiin W-ga. Selleks tuleb kasutada värsket, võimalikult värvist täiesti vabastatud lähtematerjali. Nüüd kontrollitakse kiudude preparaate hoolikalt, kusjuures p. 1 all kindlakstegemata kiudude äratundmisele osutatakse erilist tähelepanu.

Kiudude värvimise alusel on võimalik kindlaks teha järgmisi kiudude rühmi:

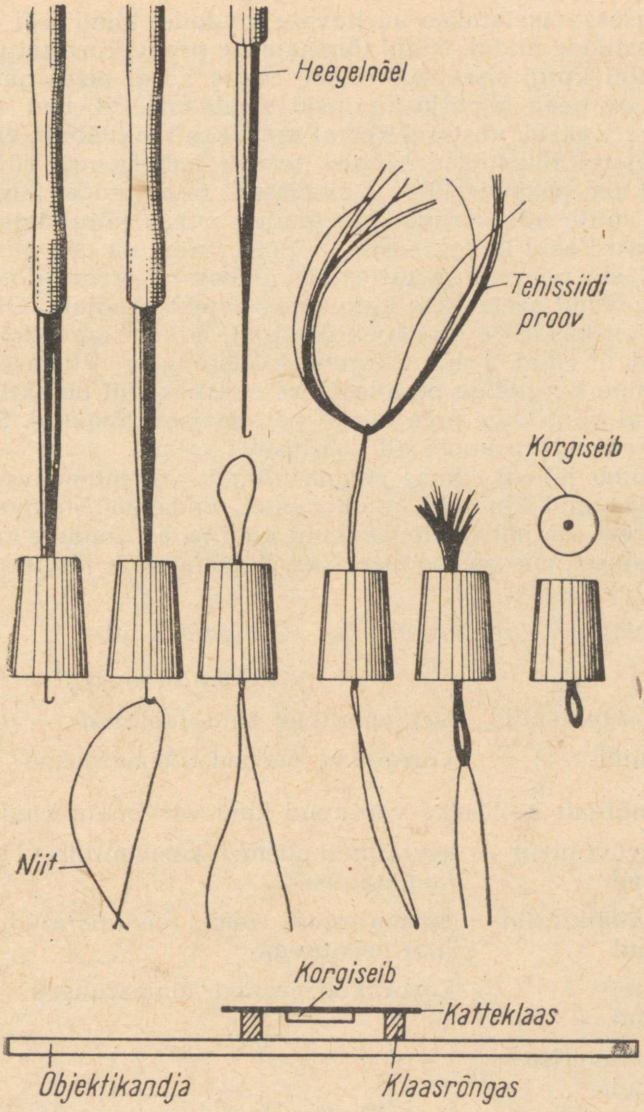
	tunnused:
a) looduslik siid:	peened kollasest kuni kollakaspruunini, iseloomulike ristijooksvate kahekordsete sissemuljutistega;
b) viskoos-tehiskiud:	roosa kuni punane värvus;
c) vask-tehiskiud:	intensiivselt sinise värvusega siledad, peened ilma struktuurita kiud;
d) valk-tehiskiud ja animaliseeritud viskooskiud:	kollakas-pruun värvus ilma struktuuri tunnusteta vastandina villale ja siidile.

Kui preparaatides leitakse veel intensiivselt kuni kahvatukollaseni või värvimata kiumaterjali, siis tuleb nende kindlakstegemiseks järgnevalt toimida:

3) Ristlõikeproovid

Neokarmiin W-ga p. 2 kohaselt värskelt värvitud proovist tehakse kiirmeetodil, näit. korgilõike meetodil kiudude ristlõike preparaat.

Korgilõikemenetlus (E. Viviani ja A. Herzogi järgi). Võetakse paraja suurusega tihe pudelikork, millest puuritakse peene hee-



Joon. 23. Kiu ristlõigete valmistamine korgilõike meetodil Viviani-Herzogi järgi.

gelnõelaga (nr. 14) auk läbi. Nõela konksu otsa asetatakse korrutatud tugev niit (vt. joon. 23). Heegelnõel tõmmatakse ettevaatlikult läbi korgi tagasi, kusjuures tekib niidisilmus. Tekkinud

niidisilmusesse asetatakse uuritavate kiudude kimp või uuritavate tehissiidide niidid. Nüüd tõmmatakse proov korrutatud niidisilmuse abil korgi sisse, nii et see teises korgi otsas nähtavale tuleb. Proov peab niipalju kiudusid sisaldama, et nad tihedalt korgi sisse jääksid, vastasel korral saadakse kiukimbust viltu lõikeid. Seejärel lõigatakse korgist terava habemenoa või žiletiteraga $^1/_2$ mm paksune lõige. Lõikamisel tuleb nuga läbi korgi tõmmata, mitte aga suruda. Nii saadud puhas korgilõige asetatakse mikroskoobi katteklaasile, millele varem oli tilk glütseriini tilgutatud, siis pööratakse katteklaas ümber, nii et korgilõige jääb allapoole. Nüüd asetatakse katteklaas objektikandjale. Otstarbekohasem on kasutada eri objektikandjat, millele on kitiga külge kinnitatud lihvitud 2 mm kõrgune klaasrõngas. Viimasel juhul jääb ülemine korgilõige paralleelseks mikroskoobi objektilauaga, ka siis, kui korgilõige pole täiesti paralleelselt lõigatud. Selliselt on preparaat mikroskoobi all vaatluseks valmis.

Siin tuleb jällegi silmas pidada nõrgalt või intensiivselt kollaseks värvunud kiudude komponente. Endastmõistetavalt võidakse varem tehtud tähelepanekuid kinnitada. Kiudude ristlõike vormide alusel, mis on joonistel 24—28 näha, võib järgmisi kiude kindlaks teha (määrata):

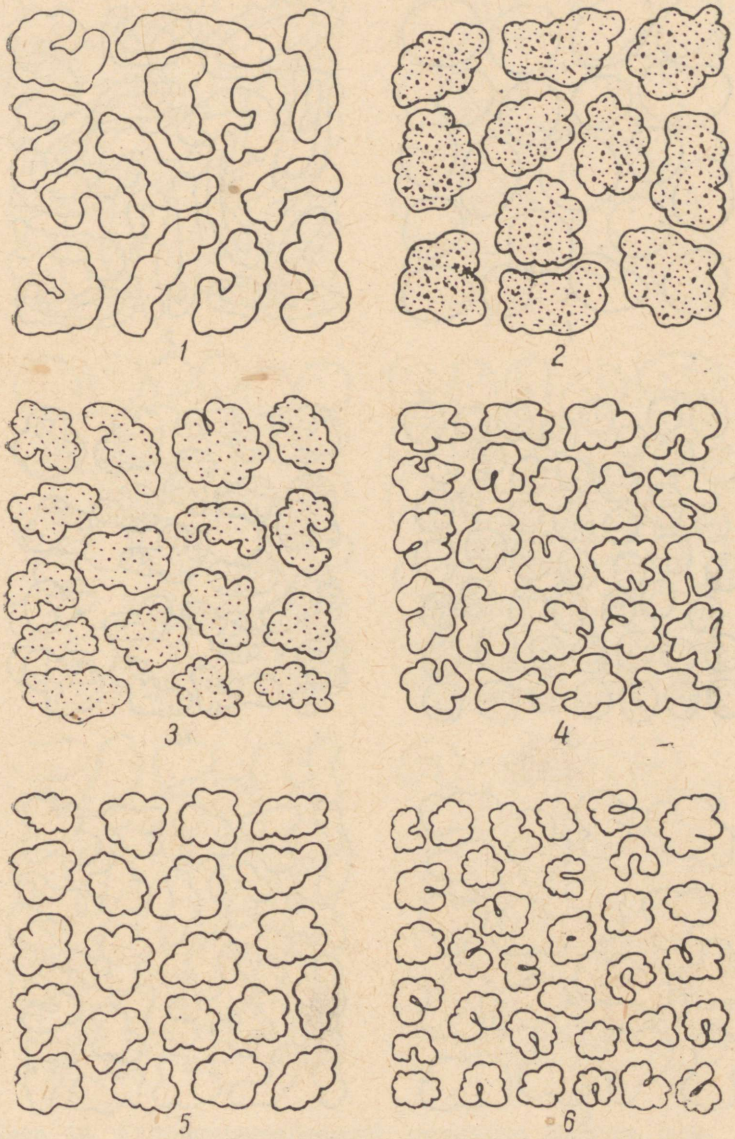
tugevasti ja nõrgalt kollaseks värvunud kiud:

	Ristlõike tunnused:
a) atsetaat-tehiskiud	iseloomulikud suurelapilised
b) polüamiid- „	korralikud peened, ümmargused

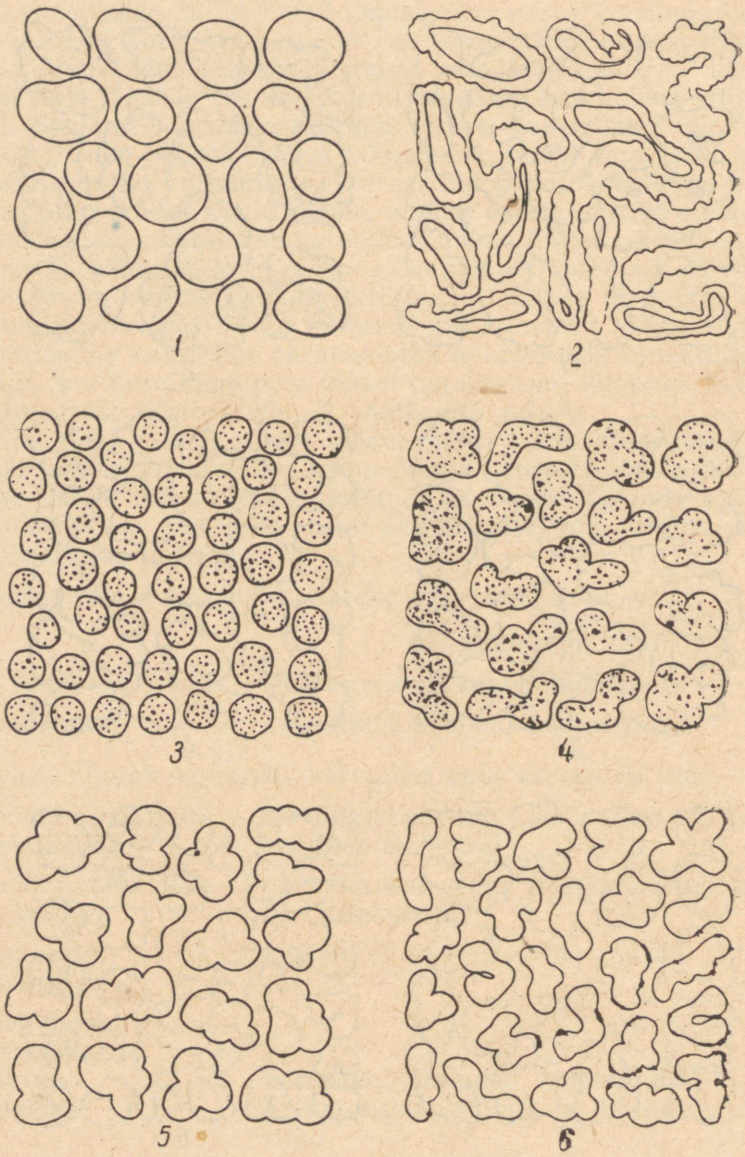
väga nõrgalt kollaseks värvunud kuni värvimata kiud:

a) polüakrüülnitriil-tehiskiud	korralikud peened, käsihantlite või koerakonditaolised
b) polüvinüülkloriid-tehiskiud	ümmargused, veidi reeglipäratud, muutliku peenusega
c) polüester-tehiskiud	korralikud peened, ümmargused
d) segupolümerisaat-tehiskiud:	
saran	korralikult jämedad, ümmargused
dainel	linditaoliselt rullitud ja lihtsalt profileeritud
akrilaan	korralikult peened, neerukujulised ja ümmargused

Kuna ristlõiked ei kindlusta ilmeksimatut määramist, siis on soovitav veel järgmisi täiendavaid katseid teha.

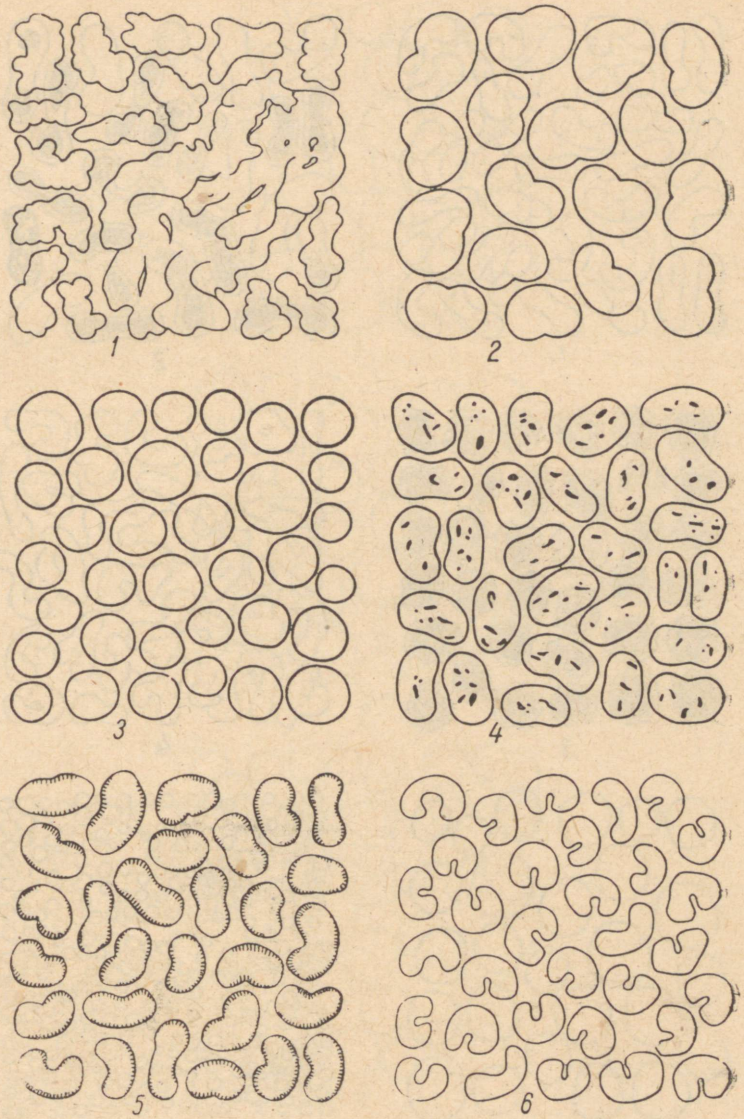


Joon. 24. Harilikud viskoostehissiidid ja -tsellvillad erineva peenusega (5 kuni 1,5 den.), osalt mateeritud. Ristlõiked 300-kordse suurenduse juures P. A. Kochi järgi.



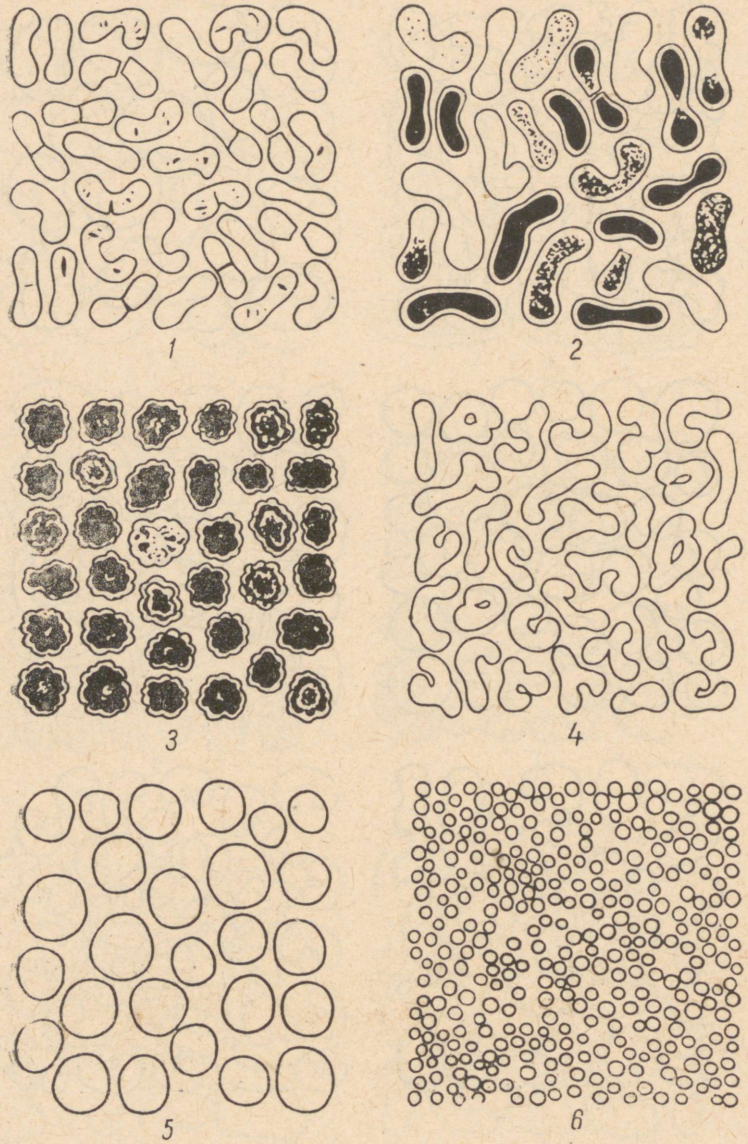
Joon. 25. Viskoos-, vask- ja atsetaattehissiidid ja tsellvillad. Ristlõiked 300-kordse suurenduse juures P. A. Kochi järgi.

1 — eri viskoostsellvill floxan; 2 — viskoosõõnestehissiid celta; 3 — mateeritud vasktehissiid zellvag; 4 — mateeritud atsetaattehissiid lonzona; 5 — atsetaattsellvill aceta; 6 — atsetaattsellvill drawinella.



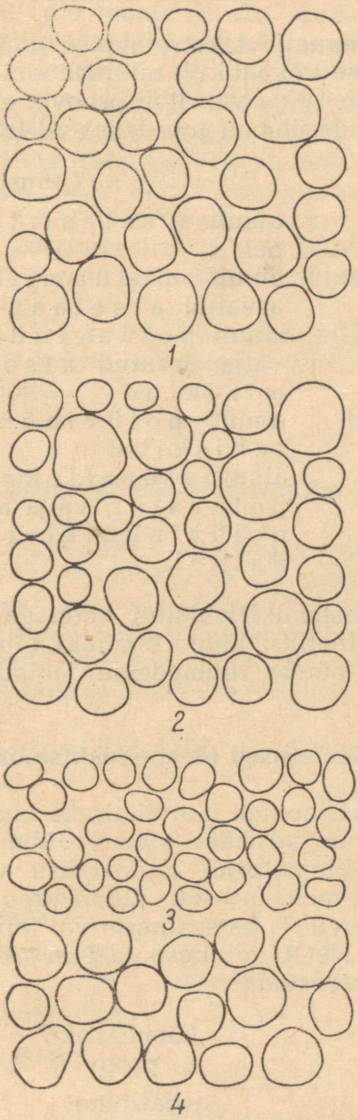
Joon. 26. Kaltsiumalginaattehissiid, kaseiinkiud fibrolane, polüester-, polüvinüülkloriid-siidid. Ristlõiked 300-kordse suurenduse juures P. A. Kochi järgi.

1 — kaltsiumalginaattehissiid; 2 — kaseiinkiud fibrolane; 3 — polüestersiid terüleen; 4 — polüvinüülkloriidsiid rovüül; 5 — polüvinüülkloriid-kiud PCU; 6 — järelkloreeritud PVC-kiud PeCe.



Joon. 27.

1 — polüakrüülnitriil-siid, pan; 2 — polüakrüülnitriilkiud redon; 3 — polüakrüülnitriil-siid crylor; 4 — segapolümerisaat-kiud dainel; 5 — polüamiid-siid perlon; 6 — klaassiid 5,6μ ø. Ristlõiked 300-kordse suurenduse juures P. A. Kochi järgi.



Joon. 28. Mitmesugused tsellvillad.

1 — viskoostsellvill lanusa 3¾ den.; 2 — viskoostsellvill schwarza Wl 3¾ den.; 3 — vasktsellvill cuprama 1,4 den.; 4 — vasktsellvill cuprama 3¾ den. Ristlõiked 300-kordse suurenduse juures P. A. Kochi järgi.

4) Lahustuvuskatsed

Värsketel preparaatidel katsetatakse tuntud lahustite toimet. Vaatlusi tehakse võimalikult mikroskoobi all, kusjuures kasutatakse neokarmiin W-ga värvitud proove, et kindlaks teha, kuidas üksikud kiududerühmad juurdelisatud lahustiga reageerivad.

Lisandatakse	Lahustuvad
a) atsetooni	ainult atsetaat-tehiskiud ja dainel
b) 85% sipelghapet	ainult polüamiid-tehiskiud, välja arvatud atsetaat-kiud
c) 65% lämmastikhapet	ainult polüakrüülnitriil-tehiskiud, välja arvatud atsetaat- ja polüamiidkiud
d) metüleenkloriidi	ainult polüvinüülkloriid-tehiskiud
e) bensooli	ainult stürofleks
f) kuuma nitrobensooli	polüester, välja arvatud atsetaat, polüvinüülkloriid, saran ja dainel.

Kui mainitud eespoolkirjeldatud võtetega ja reaktsioonidega pole võimalik sünteetilisi kiude kindlaks teha, siis tuleks täiendavate katsetega püüda rühmadesse jaotada nende keemilise toime poolest.

Keemilised tõestusreaktsioonid

Keemiliste reaktsioonide läbiviimiseks kiududel peaksid need isoleeritud kujul uurijal käes olema. Juba kindlaks määratud (identifitseeritud) kiumaterjal eraldatakse vastavate võtetega, kas keemiliselt või mehaaniliselt; kloori proovil (Beilsteini järgi) ja lämmastiku proovil — katseklaasis või kuumutustorus — kuival destillatsioonil NaOH tükikese peal on võimalik järgmist rühmadesse jaotamist teostada:

	Lämmastiku proov	Kloori proov
a) polüester-kiud	negatiivne	negatiivne
b) polüvinüülkloriid-kiud	negatiivne	positiivne
c) polüamiid- ja polüakrüülnitriil-kiud	positiivne	negatiivne
d) segapolümerisaadid:		
saran	negatiivne	positiivne
dainel ja vinjon	positiivne	positiivne
akrülan	positiivne	negatiivne

1) Kloori proov. Hoolikalt puhastatud vasktraadi otsa või võrgu külge kinnitatakse uuritavaid kiude, mida põletatakse siis gaasileegis. Kiudaines kloori sisalduse korral värvub gaasileek roheliseks tekkinud lenduva vaskkloriidi tekke tõttu.

2) Lämmastiku proov (vt. veel lk. 171). 0,02—0,03 g kiudainet asetatakse katseklaasi, kuhu viiakse juurde väikesed kogused naatriumkarbonaati ja kaltsiumhüdroksüüdi (kaalulises vahekorras 1 : 1). Katseklaas suletakse korgiga, millest väljub gaasi ärajuhtimise toru. Katseklaasi kuumutatakse gaasipõleti leegil. Eralduvaid gaase absorbeeritakse teises katseklaasis 2—3 ml destilleeritud vees, kus ammoniaak avastatakse Nessleri reaktiiviga.

Kui ühel või teisel juhul võib tekkida kahtlus mõne kiu määramisel, siis tuleks sel korral võrdluseks teostada tõestusreaktsioone juba tuntud kiuga.

P. A. Kochi tekstiilkiudainete kvalitatiivse analüüsi käik

Eespool kirjeldatud kiudainete analüüsi käigu kõrval võib soovitada P. A. Kochi poolt väljatöötatud analüüsi käiku keemiliste kiudainete määramiseks, mis viiakse läbi katseklaasis.

Eelkatsed: katseklaasis kuivalt kuumutamisel tehakse kindlaks eralduvate aurude reaktsioon lakmuspaberi suhtes (kui alguses neutraalne reaktsioon, siis kuumutada pikemalt!) hapu: 1 ja 2, leeline 3.

Järgnevate kiudainete rühmade kindlakstegemine toimub katseklaasides.

1. Tselluloostehissiid, tsellvill, alginaatkiud

a) Kontsentreeritud soolhappega (HCl) keetmisel	
lahustuv või aeglaselt lahustuv	järgnevalt vaata b) all
lahustumatu (kokkutõmbuv)	„ „ c) „
b) 10%-lise soodalahusega keetmine	
lahustuv	(Ca)-alginaattehissiid
lahustumatu	järgnevalt vaata c) all
c) Külma jää-äädikaga ülevalamisel	
lahustuv	atsetaatkiud
lahustumatu	järgnevalt vaata d) all

d) Zarti lahusega värvida

värvus	toatemperatuuril
roosa (kollakas kuni sinakas)	
violettsinine	viskooskiud
tehissiid	vasksiid
tsellvill	vasktsellvill või viskoosvenitus-ketruskiud lanusa või telusa

2. Tehissiidid polüvinüülkloriidist, segapolümerisaadid või polüestrid

a) Ksülooliga üle valada	
aeglane lahustumine . . .	Pe Ce-kiud järelkloreeritud PVC (polüvinüülkloriid)
lahustumatu	järgnevalt vaata b) all
b) Monokloorbensooliga üle valada:	
aeglane lahustumine . . .	rovüül, fibrovüül (järelkloreerimata PVC)
lahustumatu	järgnevalt vaata c) all
c) Atsetooniga üle valada	dainel (vinüülkloriid-akrüülnitriil)
aeglane lahustumine . . .	
lahustumatu	polüester (terüleen, dakron, lavsan)

3. Keemilised valkkiud, tehissiidid polüakrüülnitriilist või polüamiidist (nailon, perlon L)

a) Külma 85% sipelghappega üle valada:	
kiire lahustumine	nailon, perlon, kapron
lahustumatu	järgnevalt vaata b) all
b) Külma kontsentreeritud lämmastikhappega (HNO_3) üle valada	polüakrüülnitriil (orlon, volkrülon, nitron)
lahustumatu ja kollaseks värvumine	järgnevalt vaata c) all
c) 0,1% ninhüdriini lahusega 1 minut keeta:	
hallikassinine (1—2 minuti järele)	vikara
nõrgalt violettsinine . . .	kaseiinvill
kahvatu hallikaspruun . .	ardil (maapähklist)

Zarti värvilahuse valmistamine:

Põhilahused: a) 2 g siriussinise B 1 l vees
b) 2 g eosiini 1 l vees
kasutamisel (1 : 1) segada.

Kiudainete identifiitseerimine keemiliste reaktsioonide abil P. A. Kochi ja M. Stratmanni järgi

Sünteetiliste kiudainete liikide järjest suureneva mitmekesistamisega jäävad mitmedki seni edukalt kasutust leidnud meetodid üha ebakindlamaks, näit. mikroskoopiline meetod, mis põhjeneb peamiselt kiudude ristlõikevormidele. Paljud erinevad kiudainete liigid võivad omada sarnaseid ümmargusi ringikujulisi läbilõikevorme, teised sarnaseid sakilisi ja muid läbilõikevorme.

Seetõttu on tekkinud tänapäeval vajadus kiudude kvalitatiivsel määramisel kasutada üha enam keemilisi kui ka värvreaktsioone.

Rea uurijate poolt on koostatud mitmesuguseid tekstiilkiudainete lahustuvustabeleid, uurimisskeeme jm., mis uute sünteetiliste kiudainete puhul on osutunud ebakindlaiks. Mainida võib siin Prantsusmaal toodetavat uut polüamiid-kiudainet rilsani ehk polüamiid 11, mille tõestamiseks kasutatud polüamiidrühma tõestusreaktsioonid osutusid ebakindlaiks.

P. A. Koch ja tema kaastööline M. Stratmann uurisid mitmesuguste suhteliselt kergesti kättesaadavate anorgaaniliste ja orgaaniliste lahustite toimeid üksikutesse kiudainete rühmadesse kuuluvatesse esindajaisse, selleks et ära kasutada lahustite erinevaid toimeid sarnaste kiudainete diferentseerimiseks.

Lahustuvustabeli 26 aluseks on katseklaasis teostatud kiudainete reaktsioonid mitmesuguste lahustitega. Katseklaasis käsitseti väikest kiudainete proovi igakord 5 milliliitri reaktiivlahustiga ning jälgiti lahusti toimet kiudainele kohe peale kiu ülevalamist 20—30 minuti vältel toatemperatuuril ja lõpuks keetmisel. Keetmise kestvus 3—5 minutit. Tabelis on eraldi näidatud lahusti toime toatemperatuuril ja keetmisel (erandiks: 6 n HCl ainult külmalt, 40%-line KOH ja 10%-line soodalahus ainult keevalt). Kui mainitud aja vältel ei esinenud kiu proovidega nähtavaid muutusi, siis on see tabelis negatiivse (—) märgiga tähistatud. Positiivne (+) tähistab kiu täielikku lahustumist. Keeva väävelhappe puhul on öeldu kehtiv, kui toimub eelnevalt kiu söestumine. Täiesti lahustunuks loetakse kiudu ka siis, kui jahtumisel räitsad või sültjad sademed välja langevad. Kui vaatlusaja kestel toimub kiudainete lagunemine väiksemateks tükkideks, siis seda tähistatakse tabelis L-ga.

Ebatäielikku lahustamist tähistatakse klammerdatud (+) märgiga või väiksemat lahustuvuse muutust klammerdatud (—) märgiga. Kui keemisel toimub proovi kokkusulamine sulatombuks või tugev pundumine (tursumine) kiu lühenemisega, siis tähistatakse seda eritähisega (0), mis iseloomustab prooviga toimunud muutust.

Tekstiilkiudained	
Regenereeritud tselluloos-kiudained	Viskoos- ja vasktehissiid/tsellvill
Tselluloosester-kiudained	(2½-) Atsetaat- ja triatsetaattehissiid/-tsellvill
(Kaltsium) Alginaattehissiid	
Taimsed valkkiudained	Tseiinkiud: vikara
Loomsed valkkiudained	Kaseiinkiud: fibrolan, lanital S merinova
Polüetüleenkiudained	Polütetrafluoretüleen-kiudained: teflon
Polüvinüülkiudained	Polüvinüülkloriid-kiudained: PCU, rovüül, fibrovüül
	Järelkloreeritud polüvinüülkloriid-kiudained: PeCe, kloriin*
	Polüvinülideen-kloriid-kiudained: saran
	Polüvinüülatsetaal-kiudained: vinülon, Saksa PAV-kiud
	Polüakrüülnitriil-kiudained: dolan, dralon, orlon, pan, redon, nitron*
	Polüvinülideentsüaniid-kiudained: darvan
Segapolümerisaatkiudained	Modifitseeritud akrüülnitriil-segupolümerisaatkiudained: verel
	60/40% vinüülkloriid/akrüülnitriil-segupolümeerkiudained: dainel
Polüesterkiudained	Dakron, diolen, terüleen, trevira jt. lavsan*
Polüamiid-kiudained	Polüamiid 6,6: nailon, nylsuisse jt., aniid*
	Polüamiid 6: kapron*, perlon, grilon jt.
	Polüamiid 11: rilsan

Märkus: * Toodetakse NSV Liidus.

Tabel 27

„Tüüpreaktsioonid"	
Keevas konts. soolhappes lahustuv, konts. sipelghappes lahustumatu	
Külmas jää-äädikas lahustuv. Triatsetaat-k. osaliselt ainult aeglaselt lahustuv, jääb lahustumatu jääk	2½- külmas metüleenkloriidis lahustumatu
	Tri- külmas metüleenkloriidis lahustuv
10% keevas soodalahuses lahustuv	
Põletusproov: põledes kõrbenud juuste lõhn	
Keevas konts. väävelhappes lahustuv	
Keevas monokloorbensoolis lahustuv, külmas dioksaanis lahustumatu, külmas dimetüülformamiidis lahustuv	
Külmas toluoolis lahustuv	
Keevas monokloorbensoolis lahustuv, külmas dimetüülformamiidis lahustuv	
Külmas konts. sipelghappes lahustuv, jää-äädikas keedes lahustumatu	
Külmas konts. lämmastikhappes lahustuv, külmas konts. sipelghappes lahustumatu, keevas tsükloheksanoonis lahustumatu	
Külmas 40% kaaliumhüdroksüüdis lahustuv, külmas dimetüülformamiidis lahustuv	
Keevas atsetoonis lahustuv, keevas dioksaanis lahustumatu	Külmas tsükloheksanoonis lahustumatu
	Külmas tsükloheksanoonis lahustuv
Keevas o-dikloorbensoolis lahustuv, külmas konts. väävelhappes lahustuv, sulatatud fenoolis külmalt lahustumatu	
Keevas jää-äädikas lahustuv, dioksaanis lahustumatu	Dimetüülformamiidis ka keevalt lahustumatu
	Keevas dimetüülformamiidis lahustuv, külmas 6n-HCl lahustuv
	Külmas konts. sipelghappes lahustumatu

Lahustumise või mittelahustumise kohta otsust võib teha alles peale hoolikat protsessi jälgimist. Mõnikord võib esineda eksitusi selle tõttu, et kiudaine ja lahusti omavad sarnaseid murdumisnäitajaid, mille tõttu on raske kiudu ümbritsevast keskkonnast eraldada. Sellistel juhtudel õigele järeldusele jõudmiseks on vajalik lahusti ära kallata, et selgust saada, kas kiud on olemas või mitte.

Kui mikroskoopilise uurimise või ka värvimiskatse tulemusel oletatakse tegemist olevat teatud kiuliigiga, siis võetakse kasutusele tabel 27 toodud nn. „tüüpreaktsioonid".

Need „tüüpreaktsioonid" on iseloomulikud teatud keemilistele kiudainetele. „Tüüpreaktsioone" kasutatakse selleks, et teatud kindla kiudaine liiki kindlaks teha. Kindluse mõttes tuleb vastava kiudaine kindlaksmääramiseks kasutada kõiki selleks antud reaktsioone.

Kui on tegemist tundmatu keemilise kiudainega, siis tuleb kasutada vastavat uurimisskeemi.

Siin toodud M. Stratmanni poolt väljatöötatud kiudainete kvalitatiivse analüüsi uurimisskeem (tabel 28) on praktilisel kasutamisel ennast korduvalt õigustanud, ta põhjeneb lahustuvustabelis 26 toodud andmetele. Värvimise meetodeid pole seejuures kasutatud. Skeem on ka siis kehtiv, kui värvitud materjali puhul värvimiskatset pole enam võimalik teostada. Ei põletusproovi ega kuivdestillatsiooni pole skeemi puhul arvestatud, kuna need segulõngade puhul pole ühesed.

Keemilise uurimisskeemi jaoks kasutatud lahustitest valiti need, mis andsid täiesti kindlaid tulemusi — kas nad lahustavad kiude või mitte. Samuti arvestati veel seda, et valitud lahustid oleksid võimalikult mittepõlevad, kuna paljudel juhtudel kiudainete kvalitatiivse analüüsiga tegelevad ka mittekeemikud. Lõpuks pandi rõhku ka sellele, et kasutatavate lahustite arv oleks võimalikult väike.

Siin esitatud uurimisskeemi järgi kiudainete analüüsi teostamiseks on vajalik 13 mitmesugust lahustit, mis on tabel 26 lahustuvustabeli järjekorras loetletud. Toodud uurimisskeemi kasutamisel on tähtis, et katseklaasi katseid teostatakse antud järjekorras, ning ainult siis on uurimistulemused ühesed.

Kui on tegemist ühtlase materjaliga, siis on peaaegu kõikidel juhtudel kiutüüp ilma mikroskoopilise uurimiseta kindlakstehtav. Ainult looduslike ja keemiliste tselluloos-kiudainete, loodusliku siidi ja tussaasiidi puhul, kui nad uurimisskeemis vastaval kohal esile tulevad, on vajalik teostada mikroskoopilist uurimist, kuna see viib kõige kiiremini sihile.

Kui tegemist on segulõngadega, siis tuleb keemilist uurimist mikroskoopilise uurimisega kombineerida. Sel puhul talitatakse selliselt, et kõigepealt uuritakse mikroskoopilist preparaati. Järg-

neval lahustuvuskatsel sooritatakse jäägiga uuesti mikroskoopilisi uurimisi, selleks et kindlaks teha, kas üks kiuliik on lahusesse läinud või mitte. Kui lahustuv kiud on korduval temale sobiva lahustiga käsitsemisel täielikult kõrvaldatud ja järgnevalt lahusti aurutamisel või veega või mõne teise sobiva lahustiga loputamisel kõrvaldatud, milline muidugi ei tohi järelejäänud kiudu kahjustada, siis võib järelejäänud kiujääki järgmiseks lahustuvuskatseks kasutada. Kui on käepärast küllaldaselt materjali, siis võetakse igaks lahustuvuskatseks uued kiuproovid.

Skeem on nii koostatud, et iga lahustuvuskatse juures selgub, millised kiudained lahusesse lähevad või millised lahustumatult järele jäävad. Juhtudel, kui mitte kõikide vaatlejate poolt ei saada samu tulemusi, siis asetatakse kiudude rühmas „lahustuv" klambreisse. Samuti tuleb see kiudude rühmas lahustumatu klambreisse ja tuleb järgnevalt teostatavate katsete juures silmas pidada seni, kuni tema identsus on üheselt kindlaks tehtud. Selle selgitamiseks piisab näitest: segupolümerisaatkiud dainel on külmas atsetoonis aeglaselt lahustuv, kuna ta vähesel soojendamisel (temperatuuril alla atsetooni keemistäppi) spontaanselt lahustub. Siin on võimalik, et ühel juhul vaadeldakse lahustumist toa temperatuuril, teisel juhul aga mitte. Dainelit vaadeldakse skeemis niisiis kui atsetoonis mittelahustuvat kiudu. Ta jääb siis lahustumatute kiudainete hulka kuni proovini keeva o-dikloorbensooliga. Kiu lahustumist ei toimu, küll aga moodustub sulatomp. Kui vaatlejale see tõsiasi on tõestamiseks piisav, siis võivad kiud selles kohas välja langeda. Kindluse mõttes aga arvestatakse temaga veel edaspidi. Külma dimetüülformamiidiga käsitlemisel läheb ta lahusesse. Teise näitena võib tuua uusi triatsetaatkiudaineid, millised külmas jää-äädikas või atsetoonis on osaliselt lahustuvad (esineb erinevusi üksikute tüüpide vahel). Ka neid vaadeldakse seetõttu jää-äädikas või atsetoonis lahustuvate või mittelahustuvate kiudainetena.

Niipalju kui teostatud lahustuvuskatsetega ühe rühma üksikute esindajate vahel vahe tegemine võimalikuks osutus, on see skeemis arvestatud. Väga lähedaselt sarnaste kiudainete (ainult sama liigi mitmesugused tooted) eraldamine toodud lihtsal viisil pole võimalik.

Kasutuselolevatest segupolümerisaat-kiudainetest, näit. akrüülnitriil-kiudained alla 15% teise vinüülühendi lisandiga akrilan ja tsefran on lahustusvuskatseil kui polüakrüülnitriilkiudained. Neid ei saa esitatud skeemi kohaselt identifitseerida ja neid tuleb puhastest polüakrüül-kiudainetest teisel teel eraldada.

Kuna Nõukogude Liidus asutakse seitseaastakul ulatuslikult tootma polüamiid-(aniid, kapron), polüester-(lavsan), polüvinüülkloriid-(kloriin) ja polüakrüülnitriil-(nitron)-tekstiilkiudaineid, siis võib ülaltoodud meetodeid ka kodumaiste keemiliste tekstiilkiudainete kvalitatiivsel kindlakstegemisel kasutada.

I. Vassiljevi süstemaatiline analüüsi meetod

Suurt praktilist huvi pakub nõukogude tekstiili eriteadlase prof. I. Vassiljevi ja tema kaastööliste poolt alles hiljuti avaldatud süstemaatiline analüüsi meetod kiudainete äratundmiseks ja identifitseerimiseks. Mainitud meetod põhjeneb lihtsatele reaktsioonidele: kiudaine kuivdestillatsioon, kiudaine koostises üksikute elementide ja funktsionaalsete rühmade kvalitatiivne määramine, lahustuvus mitmesugustes lahustites ja sulamistemperatuuri määramine.

I. Vassiljevi poolt soovitatud analüüsi metoodika on järgmine.

Kuivdestillatsioon. Katseklaasi, millesse võetakse 0,02—0,03 g kiudainet, kuumutatakse põletileegil. Kuivdestillatsioonil eralduvate gaasiliste produktide uurimiseks kasutatakse indikaatorpabereid (pliiatsetaat, kongopunane, punane lakmus ja sinine lakmus). Olenevalt kuivdestillatsiooni produktide reaktsioonist (tugev happeline, happeline, neutraalne, leelisene) võib kiudaineid jagada nelja rühma. Kuivdestillatsiooni teostamisel jälgitakse kiudainete ülalpidu kuumutamisel ning täheldatakse ühte järgmistest juhtudest:

1) kiudaine ei sula, vaid laguneb;
2) „ sulab lagunemisega;
3) „ sulab ilma lagunemiseta, pikemaaegsel kuumutamisel sulatis muutub tumedamaks;
4) „ sulab, sulatise värv ei muutu;
5) „ väline ilme ei muutu.

Need andmed võimaldavad real juhtudel teha järeldusi, millisesse rühma uuritav kiudaine kuulub, kokkuvõttes järgnevate määramistega üldine ülesanne lihtsustub märgatavalt.

Mõnede kiudainete kuivdestillatsiooni puhul saadakse iseloomulikke andmeid, mis osutuvad küllaldasteks kiudaine kindlakstegemisel. Need on kiudained fluori sisaldavaist polümeeridest — ftorlon ja teflon, millised lagunedes eraldavad fluoriühendeid, mis söövitavad klaasi nagu nähtub valge kirme tekkimisest katseklaasi põhjas ja seintel. Terüleeni-tüüpi polüesterkiudaine sulatis laguneb suhteliselt lühiaegsel kuumutamisel, tekitades katseklaasi seintele kollast tereftaalhappe sublimaadi ringi.

Väga kasulikuks näitajaks osutub sagedasti ka kiudaine laguproduktide lõhn. Nii näiteks atseetobutüraatkiudaine kuivdestillatsiooni produktide puhul on märgatav terav võihappe lõhn. Polüetüleen- ja polüpropüleenkiudainete laguproduktidele on iseloomulik kõrbenud parafiini lõhn.

Kirjanduses mainitakse, et atsetaatkiudainete põletamise puhul tuntakse äädikhappe lõhna. Kuid nende kiudude kuivdestillatsioonil on äädikhappe lõhna raske kindlaks teha, mille tõttu seda näitajat ei saa aluseks võtta.

Lämmastiku avastamine. Lämmastiku avastamine Lasseigne'i järgi on universaalseks meetodiks, kuid väga aegaviitev ja seotud metalse kaaliumi kasutamisega, samuti on ka Ulrichi poolt soovitatud lämmastiku avastamine Kjeldahli järgi küllaltki aeganõudev. Enamikus lämmastikku sisaldavais kiudaineis on lämmastik seotud nitriil-, amiid-, uretaan- ja amiinorühmades. Lämmastiku avastamine neis kiudaineis on kindlasti teostatav leelisese loistamise või sulatamisega.

0,02—0,03 g kiudainet asetatakse katseklaasi, kuhu viiakse juurde väikesed kogused Na_2CO_3 ja $Ca(OH)_2$ segu (kaalulises vahekorras 1 : 1). Katseklaas suletakse korgiga, millest väljub gaasi ärajuhtimise toru. Katseklaasi kuumutatakse gaasipõleti leegil. Eralduvaid gaase absorbeeritakse teises katseklaasis 2—3 ml destilleeritud vees, kus ammoniaak avastatakse Nessleri reaktiiviga.

Mõned kiudained sisaldavad lämmastikku nitraatrühmades. Sellistes kiududes pole lämmastikku eelmainitud viisil võimalik kindlaks teha. Seepärast, kui kolmeväärse lämmastiku sisaldusele teostatud reaktsioon on negatiivne, tuleb teostada redutseerivat sulatamist (loistamist) glükoosi juuresolekul, nitraat-lämmastik taandub ammoniaagiks.

Väävli avastamine. Väävli määramist villas on otstarbekam teostada kuivdestillatsiooni produktides pliiatsetaatpaberi abil.

Süsivesikute avastamine on rühma kontrollreaktsiooniks ja iseloomulik tselluloosiestritele, tselluloosi-, hüdraattselluloosi- ja alginaatkiudainetele. Uuritav kiudaine lahustatakse 65%-lises väävelhappes. Saadud lahust neutraliseeritakse kuiva soodaga seni, kuni enam ei eraldu süsihappegaasi (CO_2). Saadud lahus valatakse keevasse Fehlingi* lahusesse, jätkates keetmist 5—7 minutit. Süsinikahelatega kiudainete puhul, millede koostises leidub tselluloosiestri lisandeid ning mis on lahustumatud 65%-lises väävelhappes, kiudainete tselluloosi komponendi (osa) hüdrolüüsi ei toimu. Sel puhul kiudainet eelnevalt lahustatakse atsetoonis ja väävelhapet lisandatakse atsetooni lahusele.

Seotud äädikhappe avastamine. Katseklaasis kiudaine proovi käsitamisel 65%-lise väävelhappega keeval veevannil toimub atsetüülrühmade seebistamine, mida täheldab äädikhappe lõhn. Atsetüülrühmade seebistamist võib teostada ka, kui kiudusid käsitada 18%-lise naatriumhüdroksüüdi lahusega vesivannil. Sel juhul äädikhappe lõhn tuleb esile peale naatriumhüdroksüüdi neutraliseerimist väävelhappega, mida lisandati liiaga.

Vinülideen polümeeride ja kopolümeeride identifitseerimine. 1—2 mg kiudainet lahustatakse soojendamisel 1 ml värskelt des-

---

* Fehlingi lahus valmistatakse vahetult enne määramist, segades võrdse ruumala vasksulfaadi (69,3 g/l) ja leeliselist Seignette'i soola ($KNaC_4H_4O_6$ — 346 g/l; NaOH — 100 g/l) lahust ja ajades saadud lahuse keema.

tilleeritud püridiinis. Jahutatud lahusele lisandatakse 0,5 ml küllastatud KOH lahust metanoolis (metüülalkoholis). Musta või tumepruuni värvuse tekkimine on iseloomulik vinülideenkloriidi polümeeridele ja kopolümeeridele. Vinüülkloriidi polümeeridele ja kopolümeeridele on iseloomulik vähema intensiivsusega värvus.

Huvitav on, et täiendavalt kloreeritud polüvinüülkloriid käitub analoogiliselt vinülideenkloriidi polümeeridele. See on seletatav sellega, et täiendaval kloreerimise protsessil toimub vinülideenkloriidi rühmade tekkimine kloori aatomite liitumisel α-asendisse polüvinüülkloriidis juba olemasolevate klooriaatomite juurde.

$$-CH_2-CHCl- \xrightarrow[\frac{1}{2}Cl_2]{\text{kloreerimine}} -CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-$$

Kiudainete lahustuvuse määramist mitmesugustes lahustites teostatakse nii toatemperatuuril kui ka vesivannil kuumutamisel ning kõrgemal temperatuuril keevate lahustite puhul viimaste keemistemperatuuridel.

Sulamistemperatuuri määramine. Madala polümerisatsiooni astmega kristalsete ainete sulamistemperatuuride määramine on nende üheks täpsemaks identifitseerimise meetodiks. Võib märkida, et kõrgmolekulaarsed ühendid sulavad teatavas temperatuuri intervallis. Polümeeride puhul, mis sulavad lagunemiseta ja mida kasutatakse kiudude ketramiseks sulatisest, see intervall pole kuigi suur ja ta on 2—3°. Selles töös kasutati tavalist polümeeride sulamistemperatuuri määramise metoodikat. Polümeeri oksüdatsiooni vältimiseks määramist teostatakse sulatatud parafiini kihi all. Kõikide eelkirjeldatud katsetuste teostamine pole vajalik. Iga järgneva määramise valik peab olema loogiliselt põhjendatud eelneva määramise tulemustest.

I. Vassiljevi kiudainete süstemaatilise analüüsi käigu väljatöötamiseks kasutati üle neljakümne mitmesugust looduslikku ja keemilist kiudainet. Tema poolt väljatöötatud meetod põhineb kiudainete kuivdestillatsiooni produktide erinevatele reaktsioonidele, mille alusel saab kiudaineid liigitada nelja rühma. Ühe või teise kiudaine jaotamine ja identifitseerimine (kindlakstegemine) toimub juba nende rühmade piirides.

Tabelist 29 selgub, et kuivdestillatsiooni saadused, millised on tugeva happelise iseloomuga, sisaldavad halogeene (Cl, F) ja nitraatrühma. Neil juhtudel, kui kiudaine peale halogeeni aatomite sisaldab kolmeväärset lämmastikku, on kuivdestillatsiooni produktid tugeva happelise reaktsiooniga. Peale kuivdestillatsiooni ja lämmastiku avastamist selle rühma kiudaineid võib jaotada viide alarühma. Kiudainete edaspidist eraldamist iga ala-

rühma piires teostatakse lahustuvuse, atsetüülrühmade määramise, Fehlingi lahuse taandamisvõime ja püridiini reaktsiooni alusel.

Selle kiudainete rühma 13 esindajast üheselt võib kindlaks teha 11: ftorlon, teflon, vinjon NN, vinjon N, saniv, PeCe-120, rovüül, vinitron, nitraatsiid, kloriin ja kiudaine, mis täiendavalt kloreeritud polüvinüülkloriidist ning millele oli lisandatud vähesel hulgal atsetüültselluloosi.

Kiudainete sarani ja sovideni identifitseerimist raskendab keemilise koostise suur sarnasus (lahustuvus ühtedes ja samades lahustites). Tabelist 30 selgub, et kiudained, mille kuivdestillatsiooni produktid lakmuse suhtes näitavad happelist reaktsiooni, omavad oma koostises süsinikku, hapnikku ja vesinikku. Erandiks on tsüaanetüleeritud puuvill, suhteliselt väikese hulga (3—4%) seotud lämmastikuga raske metallide — kaltsiumi ja kroomi alginaatkiud. Peale kuivdestillatsiooni ja lahustuvuse määramist 65% väävelhappes selle rühma kiudaineid võib jaotada kuude alarühma. Kiudude järgnevat kindlaksmääramist igas alarühmas teostatakse nende lahustuvuse järgi erinevates lahustites, kuna tselluloosi- ja hüdraat-tselluloosikiudainete puhul uuritakse nende värvitavust.

Sellesse rühma (vt. tabel 31) kuuluvad kiudained, mis ei sisalda oma koostises peale süsiniku ja vesiniku ühtki teist elementi, siia kuuluvad samuti veel asbest- ja klaaskiud, millised ei lagune kuumutamisel. Mõnikord polüetüleen- ja polüpropüleenkiudained kuivdestillatsioonil näitavad lakmuse suhtes nõrka happelist reaktsiooni. Sel juhul kindlamaks näitajaks on kõrbenud parafiini lõhn.

Neljandasse rühma (vt. tabel 32) kuuluvad kiudained, millede koostises on palju lämmastikku, kuid puuduvad halogeenide aatomid. Neid saab täpselt jaotada kahte alarühma: 1) kiudained, mis sulavad lagunemiseta, ja 2) kiudained, mis ei sula, kuid lagunevad. Nende alarühmade kiudainete jaotamist alarühmade piirides teostatakse nende lahustuvuse järgi mitmesugustes lahustites. Tehislike valkkiudainete (kaseiin, tseiin, maapähkli- ja maisivalkudest kiudained) lahustamist erinevates lahustites pole võimalik teostada, kuna kõik valkkiudained on pargitud (täpsemini formaldehüüdiga kondenseeritud), mille tõttu nad on omandanud kolmemõõtmelise struktuuri ning muutunud lahustumatuiks.

Teise alarühma kiudainete kindlakstegemisel heaks näitajaks osutub kiudaine sulamistemperatuuri määramine, millele lisandub kiudainete erinev lahustuvus hapetes (erineva kontsentratsiooniga soolhape, sipelghape). Seetõttu osutub võimalikuks täpselt kindlaks teha siia alarühma kuuluvaid kiudaineid.

Viimasena mainitud alarühma peaks kuuluma ka hiljuti Inglismaal valmistatud polütriasoolkiudaine, samuti ka mõned uued

Kiudainete rühm, mille kuivdestillatsiooni produktid on tugeva happelise reaktsiooniga kongo punase suhtes Tabel 29

Kiudaine käitumine kuivdestillatsioonil	Katsed lämmastiku peale		Kontrollkatsed			Kiudaine tüüp	Polümeeri keemiline valem
	N (III)	N (V)					
1	2		3			4	5
Laguproduktid söövitavad katseklaasi seinu tekib valge kirme	⊖		E Ats			Teflon	$(CF_2—CF_2)_n$
			Proov seotud äädikhappe peale (⊖) (+)			Ftorlon	Fluorisisaldav polümeer
				L Ku Ats		Kloriin	Täiendavalt kloreeritud polüvinüülkloriid; kloori sisaldus 64—65%
					Proov süsivesikute peale ⊖	Vinjon NN	$CH_2CH—CH_2—CHCl$ CH_3COO 40% 60%^{n}
					⊕	Kiudaine täiendavalt kloreeritud polüvinüülkloriidist modifitseeritud ketruslahusesse mõninga hulga (10—15%) atsetüültselluloosi lisandamisega	
sula, vaid laguneb	⊕		Reaktsioonid vinüülideenkloriidi peale	E K Ats	⊕	Rovüül	$(CH_2—CHCl)_n$
						Saran	$(CH_2—CCl_2)_n$
						Sovideen	$(CH_2—CHCl)—(CH_2CCl_2)$ 15% 85%^{n}
						PeCe-120	$(CH_2CH)—(CH_2CHCl)—(CHCCl_2)_n$ CN 2% 14% 84%
						Saniv	$(CH_2CH)—(CH_2CCl_2)_n$ CN 40% 60%
						Vinjon N	$(CH_2CH)—(CH_2CHCl)$ CN 40% 60%^{n}

Kiudaine ei	On tunda lämmastikoksüüdide lõhna	⊕	L Ku Ats	Proov süsivesikute peale ⊕	Vinitron	Kiudaine täiendavalt kloreeritud polüvinüülkloriidist, modifitseeritud ketruslahusesse mõninga hulga (10—15%) tselluloosiatsetaadi lisandamisega
	Kiudaine plahvatab				Nitraatsiid	$C_6H_7O_2(OH)\ 0{,}25\ (ONO_2)\ 2{,}75_n$

Märkus: (+) määramine annab positiivse tulemuse
(—) „ „ negatiivse „
L kiudaine on lahustuv
E „ ei ole lahustuv
K külm lahusti
Ku kuum „
Ke keev „
Ats atsetoon
* Tüüpiline eranditult fluori orgaanilistele ühenditele.
** Antud juhul lämmastiku avastamine leelistega sulatamisel langeb ära.
*** Proovis kolmeväärse lämmastiku olemasolul viieväärse lämmastiku avastamine langeb ära.

Tabel 30

Kiudainete rühm, mille kuivdestillatsiooni produktid on kõrge happelise reaktsiooniga lakmuse suhtes

Kiudaine käitumine kuivdestillatsioonil		Katse olemasolu kindlakstegemiseks: Süsivesikud	N (III)	S	Kontrollkatsed	Kiudainete tüüp	Polümeeri keemiline valem
1			2		3	4	5
Sulab lagunedes	Terav võihappe lõhn	(+)	(−) ⊖	(−)	EKAts	Triatsetaatkiud	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_{3n}$
					LKAts	$2\frac{1}{2}$-atsetaatkiud	$C_6H_7O_2(OH)\ 0,5\ (OCOCH_3)\ 2,5_n$
						Tselluloosatseetobutüraatkiud	$C_6H_7O_2(OCOCH_3)_2\ (OCOCH_2CH)^*$
					Värvitavuse tõttu kindlakstehtav	Tselluloosi- ja hüdraattsellulooskiud	$C_6H_7O_2(OH)_{3n}$
					LK 2%-lises NaOH	Kaltsiumalginaatkiud	$C_5H_5O_2(OH)_2COOMe_n^{***}$ Me = Ca, V, Cr
					LK 2-lises NaOH peale 10%-lise HCl lahusega töötlemist	Raske metallide alginaatkiud	
	vaid söestub		(+) ⊕			Tsüaanetüleeritud puuvill	$C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2CH_2CN_n$
						Villastatud hüdraattsellulooskiud	

					Polüvinüülalkoholist kiudaine	$(CH_2CHOH)_n$
			ELKF		Vinülon	Polüvinüülkloriidkiudaine kondenseeritud formaldehüüdiga
Sulab lagunemiseta, sulatis muutub tumedaks, katseklaasi seintel moodustub tereftaalhappe sublimaadi kollane ring		EKeV	LKF	st = 255°	Terüleen	$O(CH_2)_2OCOC_6H_4CO_n$

Märkus: (+) — määramine annab positiivse tulemuse
(—) — „ „ negatiivse „
L — kiudaine on lahustuv
E — „ ei ole lahustuv
K — külm lahusti
Ku — kuum lahusti (keeval vesivannil)
Ke — keev „
Ats — atsetoon
V — vesi
F — fenool

* — Selle rühma kiudaine pole 65%-lises H_2SO_4-s lahustuv.

** — Polüvinoolalkoholi hapustatud vesilahusele joodi lahuse lisandamisel tekib iseloomulik sinine värvus.

*** — Kiudaine koostisse kuuluv katioon määratakse tavalise kvalitatiivse analüüsi meetodiga peale kiudaine tahestamist või lahuses, mida saadakse kiudaine töötlemisel 10%-lise HCl järgnevaks lahustuvuse määramiseks leelises.

polüamiidkiudained — nailon IB-610 ja eftrelon ning kaprolaktaami ja amiinopropioonhappe kopolümeerid.

I. Vassiljevi poolt välja töötatud meetod põhjeneb kiudainete erinevatele keemilistele koostistele ja füüsikalis-keemilistele omadustele, millede määramiseks kasutatakse suhteliselt lihtsaid reaktsioone, proove ja määramisi. Meetod võimaldab kiiresti ja kindlasti kindlaks teha kiudaineid, välja arvatud mõned tselluloosi-, hüdraattselluloosi- ja tehislike valkkiudainete esindajad.

Tabel 31

Kiudainete rühm, mille kuivdestillatsiooni produktid on neutraalse reaktsiooniga lakmuse suhtes

Kiudainete käitumine kuivdestillatsioonil		Kontrollkatsed		Kiudainete tüüp	Polümeeri keemiline valem
Väline ilme ei muutu				asbest	
Sulab koos katseklaasiga*				klaaskiud	
Sulab ilma tumenemiseta	Iseloomulik stürooli lõhn	LKB		stürofleks	$(-CH_2-C(C_6H_5)-)_n$
	Kõrbenud parafiini lõhn	LKeT	jahtumisel lahus jääb läbipaistvaks	polüetüleenkiud	$(-CH_2-CH_2)_n$
	"		jahtumisel lahus sogastub	polüpropüleenkiud	$(-CH_2-CH(CH_3)-)_n$

Märkus: L — kiudaine on lahustuv; K — külm lahusti; Ke — keev lahusti; T — toluool; B — bensool.

* Mõnikord esineb klaaskiude, mille pind on töödeldud mitmesuguste vaikudega mõnede omaduste parandamiseks. Neil juhtudel kuivdestillatsioonil kiudude värvus muutub.

Sünteetiliste kiudude (kloriini, nitroni, kaproni, aniidi, lavsani) kvalitatiivne määramine kangastes L. Uspenski meetodi järgi

Nõukogude Liidus hakatakse järjest enam kangaid valmistama segudest, milles on villa ja kaproni, villa ja nitroni, villa ja lavsani, puuvilla ja kaproni.

Meetodi autor soovitab kõigepealt teostada mikroskopeerimist, määrates uuritavate kiudude ristlõiked ja pikivaated mikroskoobis väiksemate suurenduste juures ning järgnevalt soovitatakse uurida lihtsamate keemiliste reaktiivide toimet toatemperatuuril.

Polüvinüülkloriidkiu kloriini ristlõige mõningal määral meenutab taimepungasid ümardatud servadega ja sügavate sisselõigetega. Kiu ristlõige mattvalge värvusega, mõnedel ristlõigetel esinevad tumedad plekid. Pikisuunas kiud omab sileda ümmarguse varda kuju, mille pinnal esineb ristviirutusi. Enamik kiude omavad selgelt nähtava soonekese. Polüakrüülnitriilkiu nitroni ristlõige omab ümardatud nurkadega kolmnurga kuju. Kiu ristlõige hallika värvusega. Ristlõige omab nõrgalt eraldatavaid kühmukesi. Pikisuunas kiud omab lameda varda kujul ebatasase pinnaga piklikke volte.

Polüamiidkiudude kaproni, aniidi ja önandi ristlõige on ringikujuline. Kiu ristlõige heleda värvusega. Pikisuunas kiud omab sileda, homogeense struktuuriga ümmarguse varda kuju.

Polüesterkiud lavsan meenutab polüamiidkiude. Ristlõikel ja kiu pikisuunas esinevad väikesed tumedad sissepressitud osakesed.

Uuritava sünteetilise kiu loomust ühes või teises kangas on võimalik kindlaks teha lihtsate keemiliste reaktiivide abil. Analüüsi tuleb teostada rangelt kindlas järjekorras. Algul viiakse läbi reaktsioon kloriini tõestamiseks (ksülooli toime), peale seda nitroni (kontsentreeritud lämmastikhappe toime), siis reaktsioonid kaproni, aniidi ja önandi tõestamiseks (85%-sipelghappe toime) ja lõpuks reaktsioon lavsani (kontsentreeritud fenooli lahuse toime) tõestamiseks.

Segakangastes sünteetiliste kiudude tõestamist võib teostada tabeli kujul esitatud skeemi kohaselt.

Preparaadi valmistamist ja katsetust soovitatakse järgmisel viisil teostada.

Analüüsitavast kangast lõigatakse 2—3 cm suurune ribake (lõng), milline lõigatakse veega kergelt märjastatud mikroskoobi esemeklaasil 1—2 mm pikkusteks tükikesteks. Kiu tükikesed laotatakse esemeklaasil laiali. Sel viisil laotatud kiud kaetakse katteklaasiga, mille juures tuleb silmas pidada, et esemeklaasi ja katteklaasi vahele ei jääks õhumullikesi, mis võivad raskendada vaatlust.

Sünteetiliste kiudude määramiseks teostatavad keemilised reaktsioonid viiakse läbi esemeklaasil pideval mikroskoopilisel vaatlusel. Katteklaasi ühe serva alla viiakse klaaspulgakese abil üks tilk reaktiivlahust (tilgake viiakse esemeklaasile katteklaasi serva juures). Katteklaasi vastasküljele asetatakse filterpaberi ribake, et vedeliku liiga kõrvaldada. Reaktiivi toime ilmneb 2—3 minuti vältel. Preparaadi veega märjastamine on tingitud

Tabel 32

Kiudainete rühm, mille kuivdestillatsiooni produktid on leelisese reaktsiooniga lakmuse suhtes

Ülalpidu kuiv-destillat-sioonil	Proov väävli peale	Kontrollkatsed			Sulamis-tempe-ratuur	Kiudaine tüüp	Polümeeri keemiline valem
1	2	3			4	5	6
Ei sula, vaid laguneb						Vill	
		LKV				Kiudaine ammooniumalginaadist	$[-C_6H_5O_2(OH)_2COONH_4-]_n$
		EKV	LKŠ			Looduslik siid	
			EKŠ	LKeD		Nitron	$[CH_2CH]_n$ (CN)
				EKeD		Tehisvalkkiudained	$[-COCH(R)NH-]_n$
		EKu	Lahustuvus 85%-lises sipelghappes	LKu	183	Perlon U	$[-OCNH(CH_2)_6NCOO(CH_2)_4O-]_n$
				LK	180—185	Rilsan (nailon 11)	$[-OC(CH_2)_{10}NH-]_n$
					195	Pelargoon	$[-OC(CH_2)_8NH-]_n$

Sulab lagunemiseta	⊖	Lahustuvus 4,47$_n$ HCl	Lahustuvus 5,1$_n$ HCl				
					245	Vetrelon	AH soola (15—20%) ja kaprolaktaami (85—80%) kaaspolümeer
				LK	250	Nailon 66	$[—OC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH—]_n$
					225	Önant	$[—OC(CH_2)_6NH—]_n$
					215	Kapron	$[—OC(CH_2)_5NH—]_n$
					209	Nailon 610	$[—OC(CH_2)_8CONH(CH_2)_8—]_n$
					137	Nailon IB-610	Polüamiid 610 N — alküülderivaat
					237	Eftrelon	TH soola (tereftaalhappeheksametüleendiamiin) ja AH soola (adipiinhappeheksametüleendiamiin) kopolümeer (50 : 50%)

Märkus: (+) — määramine annab positiivse tulemuse
(—) — „ „ negatiivse „
L — kiudaine on lahustuv
E — „ ei ole lahustuv
K — külm lahusti
Ku — kuum lahusti
Ke — keev „
V — vesi
D — dimetüülformamiid
Š — Šweitzeri reaktiiv

Sünteetiliste kiudainete määramine kangastes

	Reaktiivid			
	ksülool	kontsentreeritud lämmastikhape	85%-line sipelghape	kontsentreeritud fenooli lahus
Polüvinüülkloriid (kloriin)	lahustub	—	—	—
Polüakrüülnitriil (nitron)	—	lahustub	—	—
Polüamiid (kapron, aniid, önant)	—	lahustub	lahustub	lahustub silmapilkselt
Polüester (lavsan) . . .	—	—	—	lahustub aeglaselt

sellest, et reaktiivi toimet tuleb aeglustada ning anda võimalus järkjärgulise lahustumise jälgimiseks ning õige otsuse tegemiseks. Ühel ja samal preparaadil võib läbi viia ainult kaks üksteisele järgnevat katsetust kahe erineva reaktiiviga; kui ei toimunud kiudude lahustumist, siis valmistatakse uus preparaat.

Sünteetiliste kiudude lahustumise iseloom eelmainitud lahustites on järgmine.

Kloriin lahustub ksüloolis kiiresti, kiud nagu pudenevad väikesteks tumedateks täpikesteks, milliste kadumisel lahus muutub värvusetuks.

Nitron lahustub kontsentreeritud lämmastikhappes, mille juures kiududelt nagu koonduksid kihilised osakesed (fibrillid) telje suunas, millised osakesed seejärel lahustuvad täielikult.

Kapron, aniid ja önant lahustuvad 85%-lises sipelghappes, kusjuures lahustumine toimub väga kiiresti.

Lavsan on väga vastupidav paljude keemiliste reaktiivide toimele. Kui eelnimetatud kolm reagenti (ksülool, lämmastikhape ja sipelghape) ei avaldanud uuritavale kiule toimet, siis viiakse läbi lavsani tõestusreaktsioon. Esemeklaasile kantakse üks tilk kontsentreeritud fenoolilahust (4—5 g kristalset fenooli lahustatakse 10—15 ml vees, segu lastakse seista, peale selle valatakse ülemine veekiht ära). Preparaat kaetakse katteklaasiga ning teda uuritakse mikroskoobis. Lavsanile on iseloomulikuks, et mõnede kiudude otstes tekivad tursed (paksenemised). Mõned (eriti vigastatud) kiud võivad lahustuda, kusjuures lahustumine toimub väga aeglaselt.

VI. KIUDAINETE SEGUDE KVANTITATIIVNE KEEMILINE ANALÜÜS

A. PÕHILISI MÄRKUSI ANALÜÜSI TEOSTAMISE KOHTA

Enne keemiliste kiudude kasutuselevõttu oli kiudainete segude kvantitatiivne analüüs võrdlemisi lihtne ja piirdus ainult villa, puuvilla ja looduslíku siidi eraldamise ning määramisega. Keemiliste kiudainete, eriti tehis- ja sünteetiliste kiudude sortimendi eriliselt suur mitmekesistumine püstitab tekstiilkeemiku ja -tehnoloogi ette küllaltki komplitseeritud ülesande üksikkomponentide kvantitatiivseks määramiseks nende segudes. Kiudainete segude kvalitatiivse kui ka kvantitatiivse koostise tundmine on väga vajalik tekstiiliviimistlejale ja -koloristile, sest tekstiileseme viimistlemisel tuleb silmas pidada selle koostist, kuna selle järgi tuleb valida viimistlusmenetlust.

Nii kudumis- kui ka trikotaažitööstuses, kus mitmesuguseid kiudainete segusid kasutatakse, omab selliste kiudude kvalitatiivne ja kvantitatiivne analüüs suurt tähtsust võimalike arusaamatuste ning reklamatsioonide vältimiseks.

Viimastel aastatel on sel alal erialases kirjanduses avaldatud hulgaliselt analüüsi menetlusi, milledest eluõiguse on võitnud just need, millede tööoperatsioonid on lihtsad, tulemused suhteliselt suure täpsusega ja kasutatavad reaktiivid hinnalt odavad.

Kiudainete segude analüüs erineb väga tunduvalt anorgaanilisest kvantitatiivsest analüüsist (näit. metallsulamite, silikaatide jm.), kuna viimaste puhul on tegemist suhteliselt homogeensete ainetega, mida muidugi ei saa öelda segulõngade kohta. Peab silmas pidama seda, et ketrajal, vaatamata kuitahes suurele hoolikusele, pole võimalik kedrata konstantse koostisega segulõnga. Segulõngade analüüside veaallikad on enamikus nende veaallikate piirides, mis on kedruste tootmisest tingitud.

Kvantitatiivse keemilise analüüsi täpsus oleneb: 1) proovi liigist ja suurusest; 2) kasutatud analüüsi menetlusest; 3) analüüsitava proovi ühtlusest (segukudum, segulõng jne.).

Korrektuurparandused kvantitatiivsel keemilisel eraldamisel mittelahustunud kiukomponentide kadude kompenseerimiseks P. A. Kochi järgi

Kiudainete segud ja eraldamismenetlused	Lisand jäägile %-des	Korrektuurtegur, millega korrutatakse jääki	Jääkkomponent
1	2	3	4
Puuvilla ja villa segud			
Vill lahustunud 2% naatriumhüdroksüüdis	5,0	1,05	toorpuuvill
	3,5	1,035	pleegitatud puuvill
Puuvill alumiiniumkloriidiga karboniseeritud	—2,0	0,98	vill
Puuvilla ja loodusliku siidi segud			
Puuvill alumiiniumkloriidiga karboniseeritud	3,0	1,03	looduslik siid
Looduslik siid vaskglütseriin-naatriumhüdroksüüdis lahustunud	—	—	puuvill
Puuvilla ja tsellvilla (staapelkiud) segud			
Tsellvill naatriumtsinkaadis lahustunud	4,5	1,045	toorpuuvill
	3,5	1,035	pleeg. ja merseeritud puuvill
Tsellvill sipelghappelises tsinkkloriidis lahustunud	—3,5**	0,965	puuvill
Segud atsetaattsellvillaga (2½ ja tri)			
Atsetaattsellvill jää-äädikas lahustunud	—	—	kõik kiud peale polüamiidkiudude
Villa ja loodusliku siidi segud			
Looduslik siid vaskglütseriin-naatriumhüdroksüüdis lahustunud	1,5	1,015	vill
Looduslik siid sipelghappelises tsinkkloriidis lahustunud	—	—	vill
Looduslik siid 75% väävelhappes lahustunud	—2,5	0,975	vill
Villa ja tsellvilla segud			
Vill 0,3 n kaaliumhüdroksüüdis lahustunud	3,0	1,03	regenereeritud tselluloos
Tsellvill sipelghappelises tsinkkloriidis lahustunud	—	—	vill
Tsellvill alumiiniumkloriidiga karboniseeritud	—2,0	0,98	vill
Atsetaattsellvill atsetoonis lahustunud	—	—	vill

1	2	3	4
Villa ja kaseiinvilla segud			
Kaseiinkiud pepsiini ja soolhappe-segus lahustunud	1,0	1,01	vill
Kaseiinkiud trüpsiinis lahustunud	3,5	1,035	vill
Loodusliku siidi ja tsellvilla segud			
Looduslik siid vaskglütseriin-naatriumhüdroksüüdis lahustunud .	1,0	1,01	tsellvill
Tsellvill alumiiniumkloriidiga karboniseeritud	3,0	1,03	looduslik siid
Tsellvilla ja kaseiinvilla segud			
Kaseiinkiud trüpsiinis lahustunud	1,5	1,015	tsellvill
Tsellvill 75% väävelhappes lahustunud	2,5	1,025	kaseiinvill
Asbesti, klaaskiudude ja orgaaniliste kiudude segud			
Kuumutuskadu 1 t kuumutamisel	500° C	900° C	
Serpentiinasbest	2,6%	14,5%	
Klaaskiud ja kivimkiud	0,3%	0,5%	
Orgaanilised kiud	99,0%	99,0%	
Polüvinüülkloriid-kiud segus teiste kiududega			
Polüvinüülkloriid-kiud metüleenkloriidis lahustunud	—	—	kõik kiud peale atsetaatkiudude
Polüamiid-kiud segus teiste kiududega			
Polüamiid-kiud 85%-lises sipelghappes lahustunud	—0,5	0,995	puuvill, tsellvill
	1,0	1,01	vill, kaseiinvill
Polüakrüülnitriil-kiud segus teiste kiududega			
Polüakrüülnitriil-kiud dimetüülformamiidis lahustunud	—		puuvill, tsellvill
	1,0	1,01	vill
Polüakrüülnitriil-kiud 65% lämmastikhappes lahustunud . . .	—	—	puuvill, vill
	6,0	1,06	viskoostsellvill
	3,0	1,03	vasktsellvill
Vill naatriumhüpokloritis lahustunud	—	—	polüakrüülnitriil-kiud
Polüesterkiud segus teiste kiududega			
Polüesterkiud nitrobensoolis lahustunud	—	—	looduslikud kiud, viskoos- ja vasktsellvill polüamiidkiud

Kiudainete segude analüüsil osutub eeltoodud asjaolude tõttu tarbetuks analüüsi tulemuste äärmiselt täpne esitamine, piisavaks osutub tulemuste esitamine ühe kümnendkoha täpsusega. On avaldatud arvamusi, et kiudainete analüüsil alla 1% väärtusi mitte anda, kuna ketrusvabrikutes tehnilistest põhjustest tingituna segude koostiste protsentuaalsed hajumised võivad ulatuda mõningate protsentide piiridesse. Samuti on kiudude eelkäsitus, nagu rasva (õli), apretuuri, värvainete jm. kõrvaldamine seotud mõnesuguste kaalukadudega. Ka võivad mõningad viimistlusoperatsioonid kiudude segudes üksikuid komponente kahjustada, mis omakorda tekitab analüüsil suuremaid veaallikaid.

Kiudude segude kvantitatiivsel analüüsil kasutatakse peamiselt järgmist võtet: 1) sobiva lahustiga segu ühe komponendi lahustamist, kusjuures teine komponent jääb jäägina järele, nii et see võimalikult vähe kahjustuks (lahustuks); 2) mõne lahusti keemilist lagundavat (hüdrolüüsivat) toimet, teist komponenti võimalikult vähe kahjustades.

Analüüside teostamisel tingituna analüüsi menetlusest esineb paratamatult kiudude kadusid, mida kompenseeritakse korrektuurtegurite kasutamisega analüüsi tulemuste arvutamisel.

Kõikide analüüside juures tuleb põhialuseks võtta: 1) normaalniisket kaalu, kus on arvesse võetud kiudude niiskuse sisaldus normkliimas 65% relatiivse õhuniiskuse ja 20° C juures; 2) absoluutset kuivkaalu.

Kui on tarvis väljendada segu komponentide protsentuaalset hulka normaalniiske kaalu kaudu, mis väljendab kiudude tõelist olukorda, siis soovitatakse mitmesugustel põhjustel (aja kokkuhoid, usaldusväärsete kaaluandmete saamine) proovi kaalu ehk algkaalutist ja ka jäägi kaalu määrata absoluutselt kuiva ainena. Saadud tulemusi aluseks võttes tuleb arvutada eri liiki kiudude sisaldus normaalniiskele kaalule, kusjuures eri kiudude niiskuse sisaldused on võetud tabelist 35.

Analüüsitav proov peab lisandeist puhas olema, seetõttu osutub hädavajalikuks teda eelnevalt rasvast (õlist) ja apretuurist vabastada. Rasv kõrvaldatakse proovi 2-tunnilisel ekstraheerimisel Soksleti aparaadis rasva lahustavate ainetega, nagu süsiniktetrakloriid, triklooretüleen, eeter ja bensiin, siis pestakse sooja, nõrgalt ammoniakaalse destilleeritud veega. Apretuuri (kvalitatiivselt joodilahusega kontrollida: tärklisesaaduste puhul joodilahus värvub siniseks!) kõrvaldamiseks käsitsetakse proovi 0,5—1,0% ensüümilahustega optimaalsete temperatuuride juures (vt. V ptk., lk. 152).

Enne analüüsi teostamist on soovitav teha mikroskoopilist eelkatset, et orienteeruvalt selgust saada kiukomponentide liigi, kui see varem polnud teada, ja ka üksikute komponentide hulga kohta. Selle eelkatse põhjal tehakse valik sobiva analüüsi menet-

Kiudainete niiskuse sisaldus normkliimas, 65% relatiivse õhuniiskuse ja 20°C juures P. A. Kochi järgi

	Niiskuse sisaldus		Niiskuse sisaldus
Puuvill	8,0	Polüvinüülkloriid-kiud	0
Puuvill mersseriseeritud	11,0	rovüül, fibrovüül	
Lina või kanep, toor	10,0	järelkloreeritud polüvinüül-	
Lina või kanep, lühikiuline	8,5	kloriid (PeCe, kloriin)	0
Džuut	12,5	Polüvinüülatsetaal (vinülon)	5,0
Ramii	7,5	Polüakrüülnitriil (nitron, orlon,	
Vill, pestud	14,5	PAN, dolan, dralon jt.)	1,0
Looduslik siid, liimist vabastatud	9,5	Polüvinülideentsüaniid (darvan)	2,5
Vask(tehis)siid ja -tsellvill	12,5	Segapolümerisaat-kiudained:	
Viskoos(tehis)siid ja -tsellvill	13,5	dainel	0,5
„ kõrgtugevad tüübid	12,5	verel	4,0
„ eri-W-tüüpi tsellvill	12,0	Polüester-kiud (diolen, lavsan,	
„ animaliseeritud tsellvill	11,0	terüleen, trevira jt.)	0,5
Atsetaat(tehis)siid ja -tsellvill	6,0	Polüamiid-kiud	
Alginaat (tehissiid) (kaltsium)	20,5	polüamiid 6.6,6	
Tseiinkiud	13,0	(nailon, nylsuisse, perlon, grilon,	
Maapähklivalkkiud	15,0	kapron)	4,0
Kaseiinkiud	14,0	polüamiid 11 (rilsan)	1,5
Klaastehissiid-kiud	0		

luse suhtes. Kui segus esineb kiudude töötlemisest ja viimistlusest tingitud keemiliselt vigastatud või osaliselt muundatud komponente, siis tuleb valida selline analüüsi menetlus, kus seda liiki vigastused ei mõjusta analüüsi tulemusi ning kiudude kaod on kompenseeritavad tavaliste korrektuurlisanditega või korrektuurteguritega.

Tulemuste täpsust mõjustavad veel: kuidas ja kust proove võetakse. Uuritav proov peab võimalikult suur olema, mis võimaldaks vähemalt kolme üksikanalüüsi teostamist; igaks analüüsiks võetava proovi kogus on 2—3 g, kuid soovitatakse isegi 5—10 g proove võtta, et paremat keskmist analüüsi tulemust saada. Nii soovitab K. Windeck-Schulze võtta segulõngast 20 cm pikkusi proove iga 20 m järel, segakudumi puhul segulõngu tõmmata kangatükikesest iga 2—5 m järel. Viimasel juhul tuleb lõime- ja koelõngu eraldi analüüsida.

Proovide kuivatamist teostatakse termostaadis või kuivatuskapis 105—110°C juures konstantkaaluni, mis tavaliselt vältab 2 tundi.

Keemilise käsitluse järel kogutakse jääk filtreerimisel filtrile, kas klaasfiltrile või sobiva tihedusega aukude arvuga 1 cm^2 kohta vasksõelale. Vasksõela tuleb enne kasutamist Bunseni põleti leegil ettevaatlikult kuumutada. Sõelale valatakse algul vedelik. Filtrile või sõelale jäänud jääki surutakse laia otsaga

klaaspulgaga võimalikult kuivaks, seejärel pestakse küllaldase hulga lahustiga või destilleeritud veega.

Klaasfilter 1G1 või 1G2 kasutamise korral tuleb imemisel kasutada veejoapumpa.

Peale viimast pesemist võib kiudude jääki kuivamise kiirendamise otstarbel 96% etüülalkoholiga märjastada. Jääki kuivatatakse jällegi 105—110°C juures. Peale eksikaatoris jahtumist (umbes 20 minutit) kaalutakse.

Keemilise käsitsuse täielikkust on soovitav kontrollida kiudude jäägi vaatlemisel mikroskoobis, et kindlaks teha, kas lahustuv komponent on täielikult kõrvaldatud.

Käesoleva VI ptk. koostamisel on osaliselt kasutatud autori enda uurimusi (vt. kirjanduse loetelus p. 14), mille põhjal töötati välja originaalne menetlus villa ja kaseiinvilla segude analüüsiks, samuti täiendati esialgset Howletti ja Urquharti naatriumtsinktaadimenetlust selliselt, et seda sai kasutada kõrgema polümerisatsiooni astmega tsellvillade (regenereeritud tselluloosikiud: viskoos- ja vasktsellvillad) ja puuvillasegude analüüsiks. Olgu mainitud, et need autori poolt väljatöötatud menetlused on refereeritud erikirjanduses ja praktikas kasutusel.

Veel kasutati selle peatüki koostamisel kirjanduse loetelus mainitud p. 16 M. Stratmanni, P. Kochi ja E. Wagneri ja p. 28 all mainitud H. M. Ulrichi teoseid.

Järgnevalt toodud (lõik B ja C) kiudainete segude analüüsi menetlused võimaldavad nii looduslike kui ka keemiliste kiudainete segudes üksikute komponentide kvantitatiivset määramist.

B. KAHEKOMPONENDILISE KIUDAINE SEGU ANALÜÜS

1. Puuvilla eraldamine villast*

a) Naatriumhüdroksüüdi-menetlus Kapffi järgi, modifitseeritud Agsteri poolt

Printsiip: Vill lahustub kuumas lahjendatud naatriumhüdroksüüdis, määratakse järelejääv puuvill.

Võetakse umbes 5 g absoluutselt kuiva (105 kuni 110°C kuivatatud) uuritavat lõngaproovi, mis on eelnevalt puhastatud (etüüleetriga rasvast vabastatud) ja kaalutakse kaaluklaasis kuni kolme kümnendkoha täpsusega. Kiudainete proov asetatakse portselankeeduklaasi ning valatakse toatemperatuuril vähemalt 30—40-kordse 2%-lise (Kapffi järgi 5%-lise) naatriumhüdroksüüdi lahusega üle. Seejärel aetakse vedelik ettevaatlikult keema, kusjuures keetmine kestab 15—20 minutit. Keemisel äraaurunud vesi asendatakse aeg-ajalt värske veega. Mainitud aja vältel lahustub

* Villa all mõeldakse ainult lambavilla.

vill täielikult. Seejärel filtreeritakse vedelik läbi klaasfiltri (G_1 või G_2) või läbi peeneavalise vasksõela (vähemalt 2500 auku/cm^2).

Filtrile jäänud kiudainete jääki pestakse hoolikalt destilleeritud veega, siis lahja äädikhappe lahusega ning lõpuks pestakse veelkord destilleeritud veega ning surutakse laiaks pressitud klaaspulgaga võimalikult kuivaks. Seejärel viiakse pintseti abil kogu kiudainete jääk kuivale, varem kaalutud laia kaaluklaasi, mis asetatakse 105—110°C temperatuuriga termostaati umbes 3 tunniks kuivama. Sealt viiakse kaaluklaas koos kiudude prooviga eksikaatorisse jahtuma, seejärel kaalutakse (puuvilla).

Jäägi kaalutis: puuvill, proovi kaalutis — korrektuurjäägi kaalutis = vill.

Sel teel määratud puuvilla kaalu korrutatakse korrektuurteguriga (puuvilla keetmiskao tasakaalustamiseks).

Normaalse puuvilla (keetmiskadu on 3,5%) puhul faktor 1,035, toorpuuvilla (keetmiskadu kuni 5%) puhul faktor 1,05.

Naatriumhüdroksüüdi menetlus pole kasutatav, kui segudes esineb väga vähe villa või väga vähe puuvilla.

Arvutusnäide (kasutatav ka teiste analoogiliste arvutuste puhul) „Absoluutselt kuiva" proovi kaalutis ja „jäägi kaalutise" puhul.

Materjal: Vill/puuvill segulõng.

Menetlus: naatriumhüdroksüüdi-menetlus;
kuivatamine 105—110°C juures;
korrektuurtegur: 1,035 (praktiliselt määratud).

Eelpuhastatud proovi kaal enne naatriumhüdroksüüdiga käsitlust, absoluutselt kuiva (105—110°C kuivatatud)

proovi kaalutis a . . . . . 4,987 g

jäägi kaalutis b (puuvilla jääk, absoluutselt kuiv) . . . 2,568 g

jäägi kaalutis B (2.568 × 1.035) . . . . . 2,658 g
(nii kui ülal, kuid korrigeeritud)

Lahustunud absoluutselt kuiva villa hulk
(a — B) = 4.987 — 2.658 . . . . . 2,329 g

Ümberarvutus normaalniiskele olukorrale:

Puuvill, „normaal"kuiv: (2,658 × 1,075) . . . . . 2,857 g

Tegur 1,075 võeti tabelist 34

Vill „normaal"kuiv:
Kammlõng: (2,329 × 1,155) . . . . . 2,690 g

Kogu proovi kaalutis „normaalkuiv" . . . . . 5,547 g

Puuvilla koostisosa: $\frac{2{,}857 \times 100}{5{,}547} = 51{,}5\%$

Villa koostisosa: $\frac{2{,}690 \times 100}{5{,}547} = 48{,}5\%$

Ehk ka: (100 — 51,5) = 48,5% (kontroll)

b) Alumiiniumkloriidi-menetlus Vierteli järgi

Printsiip: Alumiiniumkloriidi hüdrolüüsil vee toimel eraldunud soolhape lagundab kuumuses tselluloosi (puuvilla ja tehistselluloskiud) täielikult, kusjuures viimane laguneb koguni tolmuks. Jäägina järelejäävat villa kaalutakse.

Puhastatud proov (vähemalt 3 g) lõigatakse väga peeneks, kaalutakse ning asetatakse 250 ml keeduklaasi, kuhu valatakse 100 ml kuuma alumiiniumkloriidi lahust (9 g kristalset $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ lahustatakse 100 ml vees), mida keedetakse ettevaatlikult 10 minutit. Seejärel filtreeritakse lahust läbi klaasfiltri (G1 või G2) või läbi peeneavalise vasksõela. Filtrile jäänud kiude surutakse laia-otsalise klaaspulga abil kuivemaks, siis asetatakse niiske kiudude mass kvantitatiivselt pintseti abil kellaklaasile, milline paigutatakse 3 tunniks 105—110° C termostaati kuivama. Peale kuivatamist ning seejuures toimunud karboniseerumist asetatakse kiudude mass kahe sileda paberipoogna vahele ning siis töödeldakse neid mehaaniliselt puhta aluse kohal seni, kuni ligundatud tselluloosikoostisosa tolmustub ja eraldub. Ka võib kiudude massi töötlemisel peene vasksõela abil puuvilla tolmust eraldada. Tolmust vabastatud villakiudusid pestakse 70°C kuuma veega, seejärel filtreeritakse ning siis käsitatakse kiudusid 10% soolhappelahusega ja pestakse kuuma veega seni, kuni pesuvesi ei näita kloriidi reaktsiooni. Siis kuivatatakse termostaadis 105 kuni 110°C juures 1—1½ tundi ja kaalutakse.

Jäägi kaalutis: vill.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = puuvill.

Korrektuurtegur: 0,98.

Ebatäpsus: 2—3% villa kaalu juurdekasv.

Varematel aegadel soovitatud väävelhappe-menetlus annab uuemate tähelepanekute järgi palju ebatäpsemaid analüüsi tulemusi kui alumiiniumkloriidiga karboniseerimise menetlus. Karboniseerimisel hävitatakse peale puuvilla ka teised tehistselluloskiud (viskoos, vask), samuti ka looduslikku siidi ja kaseiinkiud. Selliselt ei saa aga kõrvaldada atsetaatkiudusid.

2. Puuvilla eraldamine looduslikust siidist

a) Alumiiniumkloriidi-menetlus

Töökäik vt. 1. b).

b) Vaskglütseriini-naatriumhüdroksüüdi-menetlus

Printsiip: Looduslik siid (mooruspuu ussidest) lahustub juba toatemperatuuril vaskglütseriini-naatriumhüdroksüüdilahuses.

1—2 g eelpuhastatud, peenestatud ja 105—110°C juures kuivatatud proov (kudum koeks ja lõimeks lahutatud) kaalutakse kaaluklaasis ning viiakse üle klaaskorgiga suletavasse pudelisse,

kuhu valatakse toatemperatuuril olevat Silbermann-Truchot' lahust liiaga (100 ml) ning loksutatakse tugevasti 15—20 minutit.

Liimist vabastatud looduslik siid lahustub külmalt täielikult 5 minuti jooksul, toorsiid aga 10—15 minuti jooksul. Tussaasiid ei lahustu. Jääk (-puuvill) filtreeritakse ning pestakse filtril destilleeritud veega ja kuivatatakse 105—110°C kuni konstantkaaluni ja kaalutakse (nagu 1. a).

Jäägi kaalutis: puuvill.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = looduslik siid.

Puuvilla kaalu kaotus: 0,1—0,4% (võib jääda arvestamata).

Vaskglütseriini-naatriumhüdroksüüdi lahus valmistatakse Silbermanni ja Truchot' järgi järgmiselt:

10 g kristalset vasksulfaati lahustatakse 100 ml külmas vees. Lahusele lisatakse 5 g puhast glütseriini (kahekordselt destilleeritud) ja tilgaviisi pideval segamisel kontsentreeritud naatriumhüdroksüüdi lahust (ek 1,138 — 1,140), kuni tekkinud sade jällegi lahustub (vältida tuleb NaOH liiga!).

Lahus laguneb kuumuses, mille tõttu tuleb teda külmalt valmistada ja ka kasutada.

3. Puuvilla eraldamine tsellvilladest (tselluloosstaapel-kiududest või regenereeritud tselluloosi kiududest)

Mainitud kiudaine segude eraldamine keemiliste meetodite abil osutus pikemat aega selletõttu raskeks, et nii puuvill kui ka viskoos- ja vasktsellvill koosnevad tselluloosist. Nende segude analüüsiks kasutatakse meetodeid, millede juures looduslikud tselluloosikiud omavad erinevaid lahustuvusomadusi kui regenereeritud tselluloosi kiud (tehistselluloosi kiud). Üldiselt on looduslike kiudude lahustuvus teatud lahustites väiksem kui regenereeritud tselluloosi kiudude lahustuvus.

Ühelt poolt esineb raskusi, kui segudes esineb kõrge polümerisatsiooniastmega tsellvilla, mille lahustuvus on märksa erinev tavalise tsellvilla lahustuvusest samas lahustis. Võib juhtuda, et eritsellvillad lahustuvad ainult osaliselt.

Teiselt poolt pole enamik analüüsi meetodeid kasutatavad, kui segudes esinev puuvill on keemiliselt kahjustatud, näit. ülepleegitatud puuvill, millest märgatavad hulgad lähevad lahusesse. Vanemad menetlused, kus töödeldi kiudusid 30% väävelhappega, kaltsiumtiotsüanaadiga (vana nimetus kaltsiumrodaniid) ja naatriumhüdroksüüdiga, pole siin ebatäpsete analüüsi andmete saamise pärast esitatud.

a) Naatriumtsinkaadi-menetlus

(Kasutatav ka kõrgpolümeersete eritsellvillade analüüsiks. Keemiliselt vigastatud puuvilla esinemisel segus pole menetlus kasutatav.)

Printsiip: F. Howletti ja A. Urquharti poolt arendatud meetodil oli võimalik regenereeritud tselluloosi (lahustub NaOH + + $NaHZnO_2$, s. t. naatriumhüdroksüüdi ja naatriumtsinkaadi lahuses) madalamatel temperatuuridel looduslikust tselluloosist eraldada. Menetlus ei olnud rakendatav aga eritsellulooside puhul, kuna need esialgselt antud lahuste kontsentratsioonidel ei lahustunud. O. Kirreti poolt muudetud menetlusel kasutatakse NaOH ja $NaHZnO_2$ lahuste kontsentratsioone, mis võimaldavad iga tüüpi — nii normaalseid kui ka eritüüpi viskoos- ja vasktsellvillasid ning atsetaattsellvillasid — lahustada. Looduslikud tselluloosikiud (-puuvilla) ja kaseiinvill ei lahustu.

O. Kirreti modifitseeritud naatriumtsinkaadi-menetlus tsellvilla/puuvilla segude analüüsiks

Analüüsiks võetakse 0,3—0,5 g 105°C juures kuivatatud uuritavat segulõnga proovi, mis lõigatakse umbes 3 mm pikkusteks tükikesteks ja lahutatakse hästi peeneks. Proovi tuleb eelnevalt ekstraheerida Soksleti aparaadis süsiniktetrakloriidiga õlidest vabastamiseks, kui tegemist on riide (kudumi) prooviga, tuleb ka see hästi peenestada ning kõrvaldada sellest apretuurained.

Kui riideproovi on käsitletud sünteetiliste vaikudega, siis tuleb 0,5 g proovi keeta umbes 10 minutit 100 ml 0,1 n lämmastikhappe lahuses ja järgnevalt veega hästi läbi pesta. Kui proov on aniliinmustaga värvitud, siis tuleb seda $^1/_{16}$%-lises kaaliumpermanganaadi lahuses 10 minutit keeta, täiendavalt tuleb sama proovi $^1/_2$% oblikhappe lahuses 60°C juures 5 minutit soojendada (0,5 g proovi 40 ml kohta). Teiste värvidega värvitud proovide puhul pole viimati mainitud käsitlust vaja teha.

Naatriumhüdroksüüd/naatriumtsinkaatlahus säilib pikemat aega, seetõttu võib korduvate analüüside puhul valmistada lahust suuremas koguses.

Naatriumhüdroksüüd/naatriumtsinkaatlahust tuleb valmistada järgnevalt kirjeldatud viisil: 400 ml destilleeritud vees lahustatakse 300 g keemiliselt puhast või analüütiliselt puhast (peeneteralist) naatriumhüdroksüüdi. Lahustuvussoojuse tõttu tõuseb naatriumhüdroksüüdi lahuse temperatuur umbes 100°C. Sellisesse kuuma naatriumhüdroksüüdi lahusesse lisandatakse lusikaviisi juurde 150 g peenepulbrilist keemiliselt puhast tsinkoksüüdi. Tsinkoksüüdi juurdelisamisel segatakse lahust klaaspulgaga hästi segamini. Siis aetakse keeduklaasis või Erlenmeieri kolvis olev lahus asbestvõrgul gaasileegil keema. Lahust segatakse klaaspulgaga ja lastakse tal 15—20 minutit keeda, siis on kogu tsinkoksüüd täielikult lahustunud ja lahus peab olema täiesti läbipaistev. Saadud selgel kuumal lahusel lastakse jahtuda, seejärel lahjendatakse lahust kuni ühe liitrini. Lahust tuleb säilitada

kummikorgiga suletud pudelis. Analüüsiks võetakse iga kord 30 ml põhilahust (eelnevalt valmistatud lahus), mida lahjendatakse 30 ml destilleeritud veega.

Eelnevalt kirjeldatud viisil eelkäsitletud ja 105°C juures kuivatatud ja lahti peenestatud proov viiakse 150 või 200 ml laiakaelalisse Erlenmeieri kolbi, millesse valatakse 60 ml lahustit (30 ml põhilahust + 30 ml destilleeritud vett). Lahusti tuleb eelnevalt jahutada 13 kuni 14°C. Kolb suletakse kummikorgiga ja loksutatakse selle sisu hästi segamini ning asetatakse 1 tunniks 13—14°C tempereeritud vesivanni. Kolbi on soovitav iga 15 minuti järel hästi läbi loksutada. Siis valatakse kolvi sisu klaasfiltrile G1 (ca 15 ml). Veejoapumba abil võib filtreerida ka läbi vasksõela (2500 auku cm^2). Kolvi seintele jäänud jääk pestakse 50 ml naatriumtsinkaadi lahusega (25 ml põhilahust + 25 ml destilleeritud vett) filtrile. Klaasfiltril olevat jääki (puuvilla) pestakse 30 ml 12% naatriumhüdroksüüdi lahusega, seejärel 100 ml külma destilleeritud veega. Klaasfiltril oleva puuvilla kesendamiseks pestakse seda 200 ml 0,2 n soolhappe lahusega ja pestakse 1 liitri destilleeritud keeva ning lõpuks 1 liitri külma destilleeritud veega. Soovitav on filtreerimise ajal klaasfiltrit ümbritseda jahutusmantliga, mis on jahutatud 13—14°C.

Selliselt saadud kiudaine jääki (puuvilla) pestakse 96% etüülalkoholiga ja kuivatatakse 1½—2 tundi 105—110°C ning kaalutakse.

Jäägi kaalutis: puuvill (jääk filtril).

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = regenereeritud tselluloskiud (tsellvill).

Korrektuurtegur pleegitatud ja mersseriseeritud puuvilla jaoks: 1,035.

„ toorpuuvilla jaoks: 1,045.

b) Kaltsiumtiotsüanaat (vananenud nimetus kaltsiumrodaniid)-menetlus

Printsiip: Menetlus põhineb puuvilla ja tsellvilla erinevale pundumisele (tursumisele) kontsentreeritud kaltsiumtiotsüanaadi lahuses. Regenereeritud (hüdraat)tselluloos pundub selles väga tugevasti ning läheb lõpuks lahusesse, kuna puuvill ei pundu ja lahustub ainult vähesel määral.

Suhteliselt hästi oli rakendatav tavaliste tsellvillade ja puuvilla segude analüüsiks P. Kraisi ja H. Markerti poolt esmakordselt soovitatud kaltsiumtiotsüanaatmenetlus. Menetlus on hiljem teiste teadlaste poolt, samuti ka käesolevate ridade autori poolt selliselt täiendatud, et ta lahendas ka kõrge polümerisatsiooni astmega tsellvilla ja puuvilla segude analüüsitavuse.

Esialgse kaltsiumtiotsüanaadi analüüsi menetluse täiendamisel osutus võimalikuks kõrgema polümerisatsiooni astmega tsell-

villade ja puuvilla segude analüüsi teostada alljärgnevalt kirjeldatud käigu kohaselt.

Analüüsitav aine (segulõng), mille kogus ülimalt võetakse 0,8—0,9 g, lõigatakse 1 cm pikkuseks (varem kuivalt kaalutud) ja viiakse 70°C eelsoojendatud kaltsiumtiotsüanaadi lahusesse (100 ml), mille erikaal 1,36 g/cm^3 ja pH-väärtus 5,0 (15°C). Kaltsiumtiotsüanaat peab olema vajalikus puhtuses, kas keemiliselt puhas või analüütiliselt puhas. Kiudude massi segatakse 5 minuti vältel klaaspulgaga hästi segamini, et ainet lahustis hästi ära jaotada ja võimalikku klompide tekkimist takistada. Vähest klompide teket võib põhjustada üksikute kiudude mittelahustumine. Seejärel segatakse mehaanilise segajaga 60 pööret min. Iga veerandtunni järel vabastatakse klaaspulga abil segaja külge jäänud kiudude klombikesed, mida peenendatakse. Soovitav on kasutada klaasist niisugust segajat, mis ei oma teravaid kante.

Selliselt käsitatakse segulõnga proovi 1 tunni vältel 70°C juures. Lahust filtreeritakse vasksõelaga, millel on 1600 auku cm^2. Sõel on eelnevalt soojendatud. Sõelale jäänud jääki (puuvilla), mis on kõrgema polümerisatsiooni astmega eritsellvilla (näit. lanusa) puhul viskoosne, surutakse laia klaaspistilliga, et jäägist lahustit täielikult eraldada. Seejärel valatakse sõelal olevale jäägile 50 ml 80°C eelsoojendatud värsket kaltsiumtiotsüanaadi lahust ja surutakse jääki jällegi klaaspulgaga, et lahust kõrvaldada. Filtreerimist tuleb teostada hoolikalt, et lahusti ja lahustatud ainet jäägist täiesti kõrvaldada. Seejärel pestakse jääki 1 liitri keeva veega ja kraaniveega (parem dest. veega). Vesi surutakse jäägist välja, mida järgnevalt niisutatakse 96% etüülalkoholiga. Kuivatatakse 105—110°C temp. termostaadis. Siis kaalutakse ning korrutatakse Vierteli poolt soovitatud korrektuurteguriga.

Jäägi kaalutis: puuvill.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = tsellvill.

Korrektuurlisa leitud puuvillakaalule:

a) parema kvaliteediga toorpuuvilla puhul korrektuurtegur: 1,03.

b) troopikapuuvilla puhul korrektuurtegur 1,04 või 1,05.

c) Sipelghappe-tsinkkloriidi-menetlus

Printsiip: Kuuma sipelghappe ja tsinkkloriidi lahuse toimel lähevad tehistselluloosikiud (vask- ja viskooskiud) lahusesse, puuvill jääb jäägina järele. Taimsed kiud muutuvad formüleerimise tõttu umbes 3,5% võrra raskemaks. Sipelghappe-tsinkkloriidi-menetlus on kasutatav kõrgpolümeersete eritsellvillade ja ka keemiliselt vigastatud puuvillade analüüsil.

Sipelghappe-tsinkkloriidi-menetlus on A. Schlüteri ja Marschalli uurimuste alusel välja töötatud.

Lahusti koosneb:
80 kaaluosast 85% tehnilisest sipelghappest ja
20 „ „ veevabast, puhtast tsinkkloriidist.

Analüüsiks võetakse 0,1—0,2 g eelnevalt puhastatud (rasvast, apretuurist jm. vabastatud) ning 105—110°C juures kuivatatud proovi, mida kaalutakse katseklaasis. Tihedalt kootud riided lahutatakse koe ja lõime lõngadeks ning need kui ka segulõngad lõigatakse umbes 0,5 mm pikkusteks tükikesteks. Selliselt ettevalmistatud kaalutis viiakse 150 ml lihvitud korgiga pudelisse, kuhu valatakse juurde 50 ml sooja (40°C) lahustit. Peale tugevat läbiraputamist asetatakse klaaskorgiga hästi suletud pudel termostaati või 40° C vesivanni ning lastakse $2^1/_2$ tundi seista. Seejärel filtreeritakse läbi klaasfiltertiigli G1, filtrile jäänud jääki pestakse põhjalikult destilleeritud veega. Kuivamise kiirendamiseks märjastatakse filtril olevat jääki etüülalkoholi või atsetooniga ja kuivatatakse 105—110°C juures ning kaalutakse.

Jäägi kaalutis: puuvill.
Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = tsellvill.
(viskoos või vasktsellvill)
Korrektuurtegur: 0,965.

Väikene kaalukasv on tingitud formüleeritud tselluloosi tekkest (sipelghappe toime tselluloosile).

4. Niin(vars-)kiudude ja puuvilla eraldamine

Tsellvilla/niinkiudude-segulõngade kvantitatiivne keemiline analüüs põrkub mitmesugustele raskustele. Nii on erinevalt eeltöödeldud lina- ja kanepikiudude lahustuvused üksikutel lahustitega käsitlustel täiesti erinevad, mille tõttu ei saa anda üldiselt kasutatavat keskmist korrektuurtegurit. Samuti on kaalukaotused 3. a) ja c) toodud analüüsimenetluste kasutamisel sagedasti väga suured, isegi üle 25%. Enam-vähem õigeid tulemusi saab ainult siis, kui on käepärast puhtad, juurdesegatavad niinkiud, ja kui määratakse iga kord vastava materjali jaoks korrektuurlisand.

P. A. Kochi tähelepanekute kohaselt oli võimalik uut kvantitatiivset — keemilise analüüsi menetlust tsellvilla/niinkiudude segulõngade jaoks nii välja töötada, et sobivate lahustite valikul osutus võimalikuks mitmesuguste niinkiudude lahustuvusi vähendada ja sellega saada ka korrektuurtegurite väärtusi, mis on üksikute niinkiudude puhul lubatavuse piirides. Seda on võimalik saavutada, kui lahustina kasutada 3 n naatriumhüdroksüüdi lahust külmalt. Suletud kolbi asetatud kiudude segu käsitsetakse 3 n naatriumhüdroksüüdi lahusega külmavannis ($-7^1/_2° \pm 1°C$) 2 tunni vältel kolvi sisu sagedasel segamisel. Seejärel filtreeritakse läbi klaasfiltri 1G1 või läbi vasksõela (2500 auku cm^2). Filtril olevat jääki neutraliseeritakse 0,2 n soolhappega ja järgnevalt pes-

takse rikkalikult destilleeritud veega. Sellise käsitsuse puhul tsellvillad lahustuvad täielikult, kuna niinkiudude kaalukaotused jäävad tunduvalt alla 10% piiride.

5. Villa ja looduslíku siidi eraldamine

a) Vaskglütseriini-naatriumhüdroksüüdi-menetlus Silbermann-Truchot' järgi

Printsiipi ja töökäiku vt. 2) b (lk. 190).

Jäägi kaalutis: vill.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = looduslik siid.

Villa kaalukadu 1,5% (eeldusel, et ei kasutata NaOH liiga).

Mõnede autorite (A. Agster) järgi pole tarvis korrektuuriteguri arvestada.

Glütseriini juuresolekul ei toimi isegi kontsentreeritud naatriumhüdroksüüdi lahused villa lagundavalt.

b) Sipelghappe-tsinkkloriidi-menetlus Marschalli järgi

Printsiipi ja töökäiku vt. 3. c) (lk. 194). Piisab 1-tunnilisest käsitsusest 40°C juures. Jääk = vill.

Jäägi kaalutis: vill.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = looduslik siid.

Villa kaalukaotus alla 1%, mis võib arvestamata jääda.

Menetlus on hästi rakendatav, kui looduslik siid on liimist vabastatud.

c) Väävelhappe-menetlus

See menetlus on ka tussaasiidi puhul kasutatav. Menetluse kasutamine muutub küsitavaks karboniseeritud, kloreeritud või vigastatud (rikutud) villa puhul, mida normaalselt koos tussaasiidiga ei esine. Mooruspuu ussi siidi esinemisel segudes tuleb eelistada a) ja b) menetlusi.

Mitmesugustest ettepanekutest väävelhappe kontsentratsioonide suhtes väärib tähelepanu M. Kehreni ja R. Janseni töödel põhinev metoodika.

Võetakse 3—4 g uuritavat proovi, mida ekstraheeritakse Soksleti aparaadis eetri-petrooleetri 1 : 1 seguga 2 tundi, siis kuivatatakse 105°C (sellest temperatuurist mitte üle minna!). Kaaluklaasis olevat proovi lastakse eksikaatoris jahtuda (umbes 20—30 minutit) ja kaalutakse. Proov viiakse 250 ml laiakaelalisesse pudelisse või kolbi, mille sisu valatakse külma 75 kaaluprotsendilise väävelhappega üle (ek. 1.67 = 58°Be), kusjuures 1 g proovi kohta peab tulema 30 ml väävelhapet. Peale 2-tunnilist toimet, kusjuures tuleb sagedasti tugevalt loksutada, valatakse kolvi sisu 10 korda suuremasse hulka külma destilleeritud vette. Filt-

reeritakse läbi klaasfiltri G2. Jääki pestakse rikkalikult veega, vähese hulga 1% ammoniaagi lahusega, siis veega, vähese hulga 1% äädikhappe lahusega, veelkord veega ja lõpuks kuuma veega (mitte keeva veega). Seejärel muljutakse jääki laiaotsalise klaaspulgaga ning viiakse uuesti kaaluklaasi tagasi, peale 4-tunnilist kuivatamist 105°C juures, jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse. Jääk = vill.

6. Villa ja tsellvillade (viskoos- ja vask) eraldamine

a) Kaaliumhüdroksüüdi-menetlus

Kaaliumhüdroksüüdi-menetlus on villa ja puuvilla segude analüüsiks kasutatavast naatriumhüdroksüüdi-menetlusest arendatud (vt. 1. a). Naatriumhüdroksüüdi lahusega tsellvilla ja villa segu keetmisel lahustub osaliselt tsellvilla.

Viimast puudust saab O. Mecheelsi ettepanekul sel teel vältida, et naatriumhüdroksüüdi asemel võetakse kaaliumhüdroksüüdi. Järgnevalt kirjeldatakse M. Kehreni ja R. Janseni poolt väljatöötatud menetluse modifikatsiooni.

Võetakse 4—5 g uuritavat proovi, mida Soksleti aparaadis eetri/petrooleetri 1 : 1 seguga ekstraheeritakse, siis kuivatatakse 3 t 105°C juures , lastakse 1 t eksikaatorisse asetatud suletud kaaluklaasil jahtuda ning kaalutakse. Kaalutud proov asetatakse 250 ml püstjahutiga ümarkolbi ja valatakse üle 0,3 n kaaliumhüdroksüüdi lahusega, siia viiakse juurde klaaskapillaarikesi või nn. „keemiskivikesi" (keemisel tõugete vältimiseks). Kolb asetatakse asbestvõrgule, mida Bunseni põleti abil kuumutatakse. 0,3 n KOH lahuse valmistamiseks võetakse 39 g tahket puhast kaaliumhüdroksüüdi, mida lahustatakse destilleeritud vees ning täidetakse destilleeritud vee lisandamisel 2 liitrini. Lahuse ek. peab olema 1,0135. Ühe g proovi kohta võetakse 50 ml 0,3 n kaaliumhüdroksüüdi lahust.

Püstjahuti takistab reaktsioonilahuse kontsentratsiooni suurenemist ja keeva kaaliumhüdroksüüdi lahuse laialipritsimist. Kolvi sisu aetakse ettevaatlikult keema ning hoitakse 15 minutit keemistemperatuuril, siis lastakse lahusel 5 minutit jahtuda. Kuum lahus filtreeritakse läbi klaasfiltri G2. Jääki pestakse rikkalikult veega, siis 1%-lise äädikhappega, siis uuesti veega, lõpuks pestakse veel kuuma destilleeritud veega. Filtril olevat jääki surutakse laia otsaga klaaspulga abil võimalikult kuivaks, asetatakse kaaluklaasi ning kuivatatakse 4 t 105° C temperatuuril, siis kaalutakse. Jääk = tsellvill.

Jäägi kaalutis: tsellvill.
Korrektuurfaktor: 1,03.
Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = vill.

b) Sipelghappe-tsinkkloriidi menetlus Marschalli järgi

Printsiipi ja töökäiku vt. 3 c) all.

Jäägi kaalutis: vill.

Jäägi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = tselluloostehiskiud.

Korrektuurfaktor: alla 1; võib jätta arvestamata.

c) Alumiiniumkloriidi-menetlus Vierteli järgi

Printsiipi ja töökäiku vt. 1. b) all.

Jäägi kaalutis: vill.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = tselluloostehiskiud.

d) Atsetaattsellvilla/villa segude analüüsi puhul võib kasutada b) all toodud sipelghappe-tsinkkloriidi-menetlust, kusjuures lahustub atsetaattsellvill.

Kui on tegemist atsetaat- ja viskoos- või ka vasktsellvilla ühise seguga koos villaga, siis saab atsetaattsellvilla osa jää-äädikaga käsitsemisel kõrvaldada ning määrata. Jää-äädikaga käsitsemist tuleb teostada alljärgnevalt.

Kuiv, kaalutud, tükikesteks lõigatud proov (kaal 1—2 g) asetatakse toatemperatuuril suletavasse kolbi, kuhu viiakse 200 ml jää-äädikat. Kolbi tuleb sagedasti loksutada. Peale 1-tunnilist käsitsemist valatakse lahus ära, jääki loputatakse veega. Lahustumatu jäägi moodustavad teised kiud viskoos- ja vasktsellvill. Korrektuurtegurit pole vaja kasutada.

7. Kaseiinvilla ja villa eraldamine

Rida varasemaid analüüsimenetlusi, näit. mitmesuguste kontsentratsioonidega naatriumhüdroksüüdi lahuste kasutamine ühes temperatuuri varieerimisega ei andnud rahuldavaid tulemusi ja osutusid äärmiselt ebakindlaks, nagu näitasid O. Kirreti poolt teostatud põhjalikud uurimused. Parimateks menetlusteks osutusid kaks alljärgnevalt kirjeldatud menetlust.

a) Pepsiini-soolhappe-menetlus Hartungi järgi

Printsiip: Siin püütakse järele aimata maomahla happelist toimet seedimisel. Kaseiinvill läheb seejuures täielikult lahusesse, kuna vill peaaegu üldse ei kannata pepsiini toimel (villa kaalukadu = 1%).

Uuritavat proovi puhastatakse (etüüleetriga kõrvaldatakse rasv ja vabastatakse apretuurist) ja kaalutakse 105—110° C konstantkaaluni. Samuti kõrvaldatakse pepsiiniga kunstlikult jäljendatavat seedimist häirivad ained (nagu formaldehüüdi jäljed jne.).

Kaseiinvilla tootmise protsessis tekkinud kaseiini ja formaldehüüdi vahelise kondensatsiooniühendi lõhkumiseks tuleb kasutada lahjendatud väävelhapet. Võetakse umbes 5 g uuritavat proovi (mida kaalutakse kolme kümnendkoha täpsusega!) ja käsitsetakse teda 0,1 kuni 0,2% väävelhappe vesilahusega (tahke aine vedeliku vahekord 1 : 100) ½ tundi keemistemperatuuril. Äraaurunud vett asendatakse värske destilleeritud vee lisandamisega. Siis filtritakse ja keedetakse destilleeritud veega kaks korda, iga kord 10 minutit, seejärel loputatakse külma veega. Siis asetatakse proov järgnevalt valmistatud seedelahusesse: 100 ml destilleeritud vees lahustatakse 2 g pepsiini, lisatakse juurde 0,5 ml kontsentreeritud soolhapet.

Lahuse pH = 1,6 kuni 1,8.

Proov jääb sellesse lahusesse 3 tunniks seisma (tuleb sagedasti loksutada), kusjuures lahuse temperatuur peab olema 60° C.

Lahust hoitakse 60° C tempereeritud termostaadis või kuivatuskapis.

Siis filtreeritakse, pestakse kõigepealt kuuma, siis külma destilleeritud veega kuni kloriidi reaktsiooni kadumiseni pesuvees ning kuivatatakse 105—110° C konstantkaaluni.

Proovi kaalutis: vill.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = kaseiinvill.

Korrektuurtegur villa jaoks: 1,01, võib jääda arvestamata.

Kui uuritav kiudainete proov on kroomvärvidega värvitud, siis tuleb proovi teistkordselt värskelt valmistatud pepsiin-soolhappe-lahusega käsitleda.

Regenereeritud (vanale) villale toimib pepsiini-soolhappelahus vastavalt selle kvaliteedile (enam vigastatud regenereeritud vill lahustub enam). Seetõttu pole pepsiin-soolhappe-menetlus regenereeritud villa/kaseiinvilla segude analüüsiks kasutatav.

Kiudude jääki kontrollitakse mikroskoobi all, kas kogu kaseiinvill on lahustunud.

b) Trüpsiini-menetlus Kirreti järgi

Printsiip: Siin aimatakse kunstlikult järele inimeste sooltes toimuvat leeliselist seedeprotsessi. Lahusesse lähevad kaseiinkiud.

Teostatud katsetest selgus, et trüpsiini optimaalne hüdrolüüsiv toime avaldub kaseiinile pH = 8,2 juures. Vastava trüpsiini lahuse valmistamiseks võetakse 100 ml toatemperatuuril olevat destilleeritud vett, milles lahustatakse 0,3 g puhast naatriumvesinikkarbonaati $NaHCO_3$ (lahuse pH on sel puhul ca 8,2) ja järgnevalt 1 g peenepulbrilist lahustuvat trüpsiini.

Analüüsiks võetakse 3 g eetriga või süsiniktetrakloriidiga ekstraheeritud ja 105—110° C kuivatatud segulõnga proove, mida lõigatakse 5 mm pikkusteks tükkideks ja on hästi kiududeks lahutatud. Kui on tegemist apreteeritud ehk impregneeritud kangas-

materjali proovidega, siis tuleb apretuur- ja impregneerained tuntud viisidel tingimata kõrvaldada. Uuritavat proovi keedetakse esmalt keeduklaasis asbestvõrgul 0,2% väävelhappelahusega (pulbi vahekord 1 : 100) 15 minutit katkematult klaaspulgaga segades. Seejärel viiakse keeduklaas 15 minutiks keevale veevannile. Keeduklaasi sisu valatakse siis 6000—10 000 auku cm^2 sõelale ning pestakse 1 liitri keeva veega. Seejärel keedetakse kiudude segu 10 minutit keeduklaasis 500 ml destilleeritud vees. Keemise kestel segatakse kogu aeg keeduklaasi sisu klaaspulgaga. Siis valatakse kiudude segu jälle sõelale, pestakse 1 liitri keeva veega ja loputatakse 1 liitri külma destilleeritud veega. Kiudude massist tuleb vett võimalikult rohkem välja suruda ja kiud hästi lahutada. Kiudude mass viiakse nüüd võimalikult laiakaelalisse 250 ml keeduklaasi, milles on 100 ml ülalmainitud viisil valmistatud trüpsiini lahust, mis on eelnevalt 40° C soojendatud. Keeduklaasis olev analüüsitav proov asetatakse 40° C tempereeritud vesivanni või termostaati, kuhu ta jäetakse 2—2½ tunniks. Keeduklaasi sisu on soovitav iga 10 minuti järel segada. Peale 2—2½ tunnilist seismist valatakse keeduklaasi sisu 6000—10 000 auku cm^2 sõelale, pestakse ja loputatakse 1 l 40—50° C veega, siis jooksva kraaniveega 5 minuti vältel. Seejärel kuivatatakse jääki (vill) 105—110° C juures 2 t. Villa kuivatamise soodustamiseks soovitatakse villa etüülalkoholiga märjastada. Peale kuivatamist viiakse vill 20 minutiks eksikaatorisse. Lõpuks kaalutakse jääk analüütilistel kaaludel.

Mainitud menetlus on rakendatav tehislikult toodetud valkkiudude (kaseiini, sojaoa ja maisivalkude) ja villa ning mitmekomponendiliste kiudude segu, nagu tehislikud valkkiud, kaseiinvilla, villa, puuvilla ja tehislike tselluloosikiudude segu analüüsiks.

Siin kirjeldatud analüüsi menetlus peale tema avaldamist 1940. a. originaaltöö osana on leidnud ulatuslikku rakendust reas keemilisi kiudusid tootvates ja kasutavates maades, nagu Saksa FV-s, Itaalias, Šveitsis, Austrias, ta on avaldatud reas tekstiilkeemia käsiraamatuis ja ajakirjades ning saanud tunnustava hinnangu osaliseks, mainitakse, et ta on parim meetod kaseiinvilla ja villa segude analüüsiks.

Jäägi kaalutis: vill.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = kaseiinkiud.

Korrektuurtegur villa jaoks: 1.035.

8. Maapähkliglobuliinkiudude (ardil) eraldamine villast

Printsiip ja töökäik vt. 7. b) all.

Trüpsiini menetluse rakendamisel maapähkli valkudest toodetud tehisvalkkiu „Ardil" analüüsiks esines algul raskusi, mille-

dest Br. Luniak mainis, et „Ardil" kiud pole trüpsiini lahuses hüdrolüüsitavad. Sellesse küsimusesse toob lahenduse E. Frieser, kes soovitab Kirreti trüpsiini-menetluse täiustamiseks „Ardil" kiu formaliinist vabastamisel kasutada „Ardil"/villa kiu segu keetmist 5 minuti vältel 300 ml 10% väävelhappelahuses, 0,2% väävelhappe keetmise asemel 15 minuti vältel. Menetluse mainitud viisil täiustamisel on võimalik trüpsiini kasutada kõikide senituntud tehislike valkkiudainete lagundamiseks ja seega ka kvantitatiivselt määrata neid segudes villaga.

Maapähkli valkkiu „Ardil" esinemise korral kiudainete segus, kui see on kindlaks tehtud makroskoopilisel või keemilisel teel, on meetod rakendatav „Ardili", villa ja sünteetiliste kiudude segude analüüsiks, kuna tselluloosist kiudainete, nii looduslike kui ka tehislike esinemise korral meetod pole kasutatav (10% H_2SO_4 keetmise korral nad hüdrolüüsuvad).

Jäägi kaalutis: vill.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = maapähkli-valkkiud.

Trüpsiin-menetluse kasutamise korral tuleb kasutada villa õige kuivkaalu leidmiseks korrektuurtegurit 1,035, millega tuleb korrutada analüüsil saadud villa kuivkaalu. Katsetest selgus, et trüpsiini-menetluse kasutamise korral hüdrolüüsitakse vähesel määral ka villa, kusjuures keskmiselt lahustub 3,5% villa (mõnede autorite järgi 1,0%).

9. Loodusliku siidi eraldamine tsellvilladest

a) Vaskglütseriini-naatriumhüdroksüüdi-menetlus Silbermann-Truchot' järgi

Printsiip: Looduslik siid lahustub. Tussaasiid ei lahustu (külmalt väga raskelt lahustuv).

Töökäik vt. 2. b).

Jäägi kaalutis: tsellvill.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = looduslik siid (mooruspuu). Tsellvilla kiudude kadu maks. 1% võib jääda arvestamata, pole seega vajadust korrektuurteguri jaoks.

Menetlus on täiesti laitmatu.

Menetlus on kasutatav atsetaattsellvilla olemasolu korral. Igal juhul tuleb vältida leelise liiga.

b) Alumiiniumkloriid-menetlus Vierteli järgi
(karboniseerimismenetlus $AlCl_3$)

Printsiip: Tsellvillakiud hävitatakse ja eemaldatakse peenetolmuna. Looduslik siid jääb muutmatult järele.

Töökäik vt. 1. b) all.

Jäägi kaalutis: looduslik siid (mooruspuu ussist).
Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = tsellvill.
Korrektuurtegur looduslikule siidile: 0,97.
Menetlus on kasutatav ka tussaasiidi esinemise korral.
Alumiiniumkloriidi-menetlus pole rakendatav atsetaattsellvilla puhul.

10. Tsellvilla eraldamine kaseiinvillast

a) Trüpsiini-menetlus
Printsiip ja töökäik vt. 7. b) all.
Jäägi kaalutis = tsellvillakiud.
Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = kaseiinvill.
Korrektuurtegur: 1,015.

b) Väävelhappe-menetlus Heermanni järgi
Printsiip: Kaseiinvill on hapete toimele kaunis vastupidav, kuna tselluloosikiud hävitatakse külma kontsentreeritud 80%-lise väävelhappe poolt täielikult.
Töökäik vt. 5. c) all.
Jäägi kaalutis: kaseiinvill.
Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = tselluloosikiud.
Korrektuurtegur: 1,025.
Kaseiinvillakadu: 2,5%.
Puuvilla ja kaseiinkiudude segude analüüsiks võib kasutada eespool 10. all toodud menetlusi. a) menetluse puhul jääb jäägina järele puuvill. b) menetluse puhul soovitab Da Schio kaseiinvilla/puuvilla segu analüüsil kasutada 75%-lise väävelhappe toimet 2 tunni vältel. Puuvill lahustub, kuna kaseiinvill jääb jäägina järele, kaotades 1—5% oma kaalust.

11. Tselluloosikiudude (puuvill, tsellvill) eraldamine asbestist

Vaskoksüüdammoniaagi-menetlus Heermanni ja Sommeri järgi

Printsiip: tselluloosikiud (puuvill, tsellvill või staapelkiud) lahustuvad vaskoksüüdammoniaagi (lühidalt kuoksam) lahuses täielikult, kuna asbestkiud jäävad lahustumatuks.
Kuoksamlahuse valmistamiseks võetakse umbes 15—20 g vasklaastusid (punane vask), asetatakse 250 ml kolbi, kuhu valatakse 200 ml 25%-list ammoniaagi lahust. Kolb suletakse korgiga (avad õhu sissepuhumise toru ja õhu väljalasketoru jaoks) ja asetatakse jäävette. Seejärel juhitakse kolvis olevast ammoniaagi lahusest 2 tunni vältel süsihappegaasist vabastatud õhku läbi.

Lahuse paremaks säilitamiseks lisatakse mõni gramm vask (I)-oksüüdi (Cu_2O) juurde ning säilitatakse jahedas ja pimedas kohas.

Tselluloosi ja asbestsegulõnga proov tuleb eelnevalt vabastada rasvast ja apretuurist.

Kaalutud hulka proovi tuleb Soksleti aparaadis etüüleetriga ekstraheerida, tõmbe all eetrist vabastada, kuivatada ja kaaluda.

Kaalu diferentsist saame teada rasva (õli) sisalduse.

Apretuuri (tärklist) sisaldavaid asbest/tselluloosi kiudude segusid tuleb lagundada ensümaatiliselt vees lahustuvaiks produktideks ning viimased siis välja pesta. Proovi kaalukaost määratakse apretuuri sisaldus.

Segulõnga puuvilla (tsellvilla) ja asbesti sisalduse määramiseks võetakse 0,5 kuni 1,0 g hästi lahtikiustatud (lahtiharutatud) ja eelmainitud viisil eelpuhastatud keskmine proov, mis on eelnevalt 105—110° C juures kuivatatud ning kaalutud. Proov asetatakse korgiga hästi suletavasse 100 ml Erlenmeieri kolbi, kuhu lisatakse 50 ml värskelt valmistatud kuoksamlahust. Kolvi sisu loksutatakse sagedasti ja lastakse pikemat aega (üle öö) seista. Puuvilla- ja tsellvillakiud lahustuvad. Lahust filtreeritakse läbi kaalutud portselanfiltertiigli või klaasfiltri. Filtrile jäänud jääki — asbesti — pestakse kuoksamilahusega, siis ammoniaaki sisaldava vesilahusega kuni vaseiooni reaktsiooni (sinise värvuse) kadumiseni, pestakse, kuivatatakse konstantkaaluni 110° C juures ja kaalutakse.

Jäägi kaalutis: asbestkiud.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = puuvill (tsellvill).

Korrektuurtegur: võib jääda arvestamata.

Kuoksam-menetlusel saadakse häid tulemusi.

12. Orgaaniliste kiudude eraldamine klaas- ja asbestkiududest

a) ASTM meetod

5 g proovi kuumutatakse 1 tund ventileeritavas elektriahjus 500° C (± 20° C) juures. Jääk jahutatakse eksikaatoris toatemperatuurini ja siis kaalutakse.

Jääk: klaaskiud (orgaanilised kiud põlesid ära).

b) Satlow' meetod

Kui mikroskoopilisel eelkatsel tehti kindlaks, et segu koosneb ainult asbest- ja klaaskiududest või asbest- ja klaaskiududest orgaaniliste kiududega, siis kuivatatakse 1 g kiudude proovi 3 tundi 100° C juures.

Seejärel kaalutakse proovi portselantiiglis ja kuumutatakse 900° C (± 10° C) plaatinatoruahjus (lahtine tiigel!). Peale jahtumist eksikaatoris kaalutakse.

Arvutusnäide:

Kuumutuskadu Kk

a) Segus on orgaanilised ja asbestkiud
Orgaaniliste kiudude protsentuaalne osa 1,18 (Kk — 14,3)%;
Asbestkiudude protsentuaalne osa . . 1,18 (99 — Kk)%

b) Segus on orgaanilised kiud ja klaaskiud
Orgaaniliste kiudude protsentuaalne osa 1,016 (Kk — 0,5)%;
Klaaskiudude protsentuaalne osa . . . 1,016 (99 — Kk)%;

c) Segus on asbest- ja klaaskiud
Orgaaniliste kiudude protsentuaalne osa 3,57. 1(2Kk — 1)%;
Klaaskiudude protsentuaalne osa . . . 7,14 (14,5 — Kk)%

a), b) ja c) juures saadi absoluutkuivad protsentuaalsed osad. Ümberarvutamisel normaalniiskele olekule:

asbestkiud . . . . . asbesti osa % + 2,0%;
klaaskiud . . . . . klaasi osa % + 0,5%;
orgaanilised kiud { puuvilla osa % + 7,5%;
viskoostsellvilla osa % + 13,25%.

13. Polüvinüülkloriid-kiudude eraldamine teistest kiududest

a) Metüleenkloriid-menetlus Weigeli ja Schöni järgi

Printsiip: Kiudude segu käsitamisel metüleenkloriidiga lähevad polüvinüülkloriid-kiud, nii rovüül kui ka järelkloreeritud PeCe (ka kloriin), lahusesse.

Umbes 2 g proovi käsitsetakse kaks korda 20 minutit 100 ml bensiiniga 40° C juures, siis lastakse kuivatuskapis 70° C juures üle öö kuivada. Peale kuivkaalu määramist asetatakse proov 1 l ümarkolbi, mis on püstjahutiga varustatud, kolbi valatakse 300 ml värskelt destilleeritud puhast metüleenkloriidi ning lastakse 30 minuti vältel keeda. Siis valatakse kolvist vedelik ära ning valatakse kolbi uuesti 300 ml värskelt destilleeritud metüleenkloriidi ja lastakse veel kord 15 minuti vältel keeda. Seejärel filtreeritakse kolvi sisu läbi kaalutud klaasfiltertiigli 1 G 2 ja pestakse filtrile jäänud kiudude jääki kaks korda 50 ml külma metüleenkloriidiga. Lastakse üle öö kuivatuskapis 70° C juures kuivada. Jääk = kõik ülejäänud kiud (polüvinüülkloriidkiud on kõik lahustunud).

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = polüvinüülkloriidkiud.

Kui on tegemist tavalise polüvinüülkloriid- villakiudude seguga, siis pole tarvis villa jaoks korrektuurtegurit kasutada.

14. Polüamiidkiudude eraldamine teistest kiududest

a) Sipelghappe-menetlus

Printsiip: Kontsentreeritud külm sigelghape (85% ja enam) lahustab nailoni ja perloni L (ka kaproni). Kõik teised kiud (väljaarvatud atsetaatkiud) ei lahustu kontsentreeritud sipelghappes.

Kui segus ei ole atsetaatkiudusid (nende olemasolu korral tuleb need toatemperatuuril jää-äädikaga käsitsemisel kõrvaldada; vt. lk. 198), siis kasutatakse sipelghappe-menetlust.

Kiudude segu proov tuleb (riide puhul lõimeks ja koeks lahti harutada, lõngad omakorda hästi kiustada) väikesteks tükikesteks lõigata ja võõrainetest (prepareerimisvahendid, apretuur) vabastada. Selleks piisab kiu asetamisest etüüleetrisse või bensooli. Siis kuivatatakse 105 kuni 110° C juures konstantkaaluni. Kaalutakse umbes 1 g kuiva kiuproovi kaaluklaasis; proov viiakse 10 ml Erlenmeieri kolbi, kuhu valatakse 50 ml külma kontsentreeritud sipelghapet juurde. Kolb suletakse kummikorgiga ja segatakse aeg-ajalt 10—15 minuti kestel. Siis filtreeritakse läbi klaasfiltri G 1 või G 2 või läbi tiheda vasksõela ja pestakse algul külma kontsentreeritud sipelghappega, siis hästi destilleeritud veega, kuni pesuvesi on neutraalne. Lõpuks kuivatatakse konstantkaaluni 105—110° C juures ja kaalutakse.

Jäägi kaalutis: vill.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = polüamiidkiud.

Korrektuurtegur: 1,01 (võib jääda arvestamata).

Lamba- ja kaseiinvilla lahustuvus sipelghappes on 1%.

Enamikul juhtudel osutub korrektuur mitte vajalikuks, kuna ketruses segulõnga koostise erinevused kindlast segu vahekorrast esinevad isegi normaalsetel töötingimustel ning ületavad korrektuurteguri väärtuse mitmekordselt.

Puuvilla, samuti ka viskoos- ja vasktsellvilla puhul, on tselluloosi osalise formüleerumise tõttu tegemist kaalu juurdekasvuga kuni 0,5%.

Kontsentreeritud sipelghappega töötlemist tuleb teostada tõmbe all.

Polüamiid-kiudude ja loodusliku siidi segude puhul viimaste osalise lahustumise tõttu pole sipelghappe-menetlus kasutatav. Sel puhul on kasutatav b) alltoodud menetlus.

b) Kaaliumhüdroksüüdi-menetlus

Printsiip: Tsellvillad lahustuvad 0,5 n (d = 1,022) kaaliumhüdroksüüdi lahuses, kuna polüamiidkiud ei lahustu.

Weigeli ja Schöni järgi võetakse 2—3 g kuiva kaalutud proovi, mis asetatakse laia kaelaga kummikorgiga suletavasse Erlenmeieri kolbi (korki läbib peenike klaaskapillaar), kuhu valatakse temperatuurini 75° C ettesoojendatud 0,5 n kaaliumhüdroksüüdi

lahust. Kolb asetatakse 75° C tempereeritud kuivatuskappi, kusjuures kolvi sisu tuleb sagedasti hästi läbi loksutada. Iga 1 g proovi kohta võetakse 100 ml 0,5 n KOH lahust. Kolvi sisu filtreeritakse läbi klaasfiltri 1 G 2. Jääki pestakse nii kaua kuuma veega kuni leelisese reaktsiooni kadumiseni (indikaatorpaberit kasutada). Jääki kuivatatakse 4 t 105° C juures ja seejärel kaalutakse.

Jääk on polüamiidkiud.

75° C juures ei märgata polüamiidkiudude lahustumist.

Järgnevalt mainitud segude kvantitatiivne keemiline analüüs osutub võimatuks:

puuvill ja lina
(lamba-)vill ja kaamelikarv
(lamba-)vill ja angoorajänese karv
viskoostsellvill ja vasktsellvill
mitmesugused tehisvalkkiud, kui nad segudes esinevad.

Viimati mainitud segude analüüsiks tuleb kasutada füüsikalisi eraldusmeetodeid (mehaaniline sorteerimine või sedimentatsioon-eraldamine).

15. Polüamiidkiudude (nailon, perlon L, kapron) eraldamine tehistselluloosikiududest (viskoos, vask ja atsetaat)

Printsiip ja töökäik vt. 3. a) all lk. 191.

Modifitseeritud naatriumtsinkaadi-menetlus Kirreti järgi

Jääk-polüamiidkiud.

16. Polüamiidkiudude (nailon, perlon L, kapron) eraldamine atsetaatkiududest

Printsiip: Eraldamine atsetooniga Soksleti aparaadis. Atsetaatkiud lähevad lahusesse, kuna polüamiidkiud ei lahustu.

Atsetoonis lahustuvad veel vinjon ja PeCe (ka kloriin).

Töökäik vt. lk. 184, 198.

Jäägi kaalutis: polüamiidkiud.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = atsetaatkiud.

17. Polüamiidkiudude eraldamine looduslikust siidist

a) Naatriumhüdroksüüdi-menetlus Kapffi järgi, modifitseeritud Agsteri poolt

Printsiip: Looduslik (mooruspuu ussi siid) siid lahustub, kuna polüamiidkiud jäävad lahustumatuks.

Kiudude segu käsitsetakse 2%-lise naatriumhüdroksüüdi lahusega 15 minutit. Täiendavalt vt. 1. a) all, lk. 188.

Jäägi kaalutis: polüamiidkiud.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = looduslik siid.

18. Polüuretaankiudude perlon U eraldamine villast, puuvillast, kaseiinvillast ja regenereeritud tselluloosikiududest

Printsiip: Agsteri järgi lahustuvad polüuretaankiud kuumas 80%-lises sipelghappe lahuses.

Kiudude proovi käsitsetakse 80%-lise sipelghappega 70° C temperatuuril 10 minuti vältel. Temperatuurist ja ajast tuleb täpselt kinni pidada.

Jäägi kaalutis: ülaltoodud kiud.

Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = perlon U.

Korrektuurtegur Agsteri menetluse järgi:

vill: 2% lahustuv;

puuvill: peaaegu mitte mingisugust muutust;

regenereeritud tselluloosikiud: 4% kaalujuurdekasv.

19. Polüakrüülnitriil-kiudude eraldamine teistest kiududest

Polüakrüülnitriil-kiud lahustuvad väga vähestes lahustites, millistes on aga paljud teised kiudained lahustuvad. Selle asjaolu tõttu tuleb kõigepealt kvalitatiivsete eelkatsetega kindlaks teha, millised komponendid igas konkreetses segus esinevad.

a) Dimetüülformamiidi-menetlus

Peale polüakrüülnitriil-kiudude lahustuvad dimetüülformamiidis polüvinüülkloriid-, atsetaat-, segapolümerisaat-, polüester-, polüamiidkiud, mõned isegi osaliselt külmalt.

Võetakse 2—3 g segu proovi, mida ekstraheeritakse 2 tundi Soksleti aparaadis süsiniktetrakloriidi ja metanooliga 1 : 1, siis kuivatatakse. Siis asetatakse proov 400 ml keeduklaasi, kuhu valatakse tehnilist dimetüülformamiidi kt. 153° C (ettevaatust: nahka ärritav ja mürgine!). Lahustit võetakse 1 g proovi kohta 100 ml. Keeduklaasi sisu kuumutatakse gaasipõletil asbesttraatvõrgul 120° C ja hoitakse 15 minutit sellel temperatuuril. Keeduklaasi sisu filtreeritakse läbi klaasfiltertiigli 1 G 2. Filtrile jäänud jääki pestakse kõigepealt 200 ml 120° C temperatuuril oleva dimetüülformamiidiga, siis samasuguse hulga külma destilleeritud veega. Peale veelkordset kuivatamist kaalutakse. Korrektuurtegur villa jaoks 1,01; puuvilla ja tsellvilla puhul korrektuurtegurit pole vaja kasutada.

b) Lämmastikhappe-menetlus

65% lämmastikhappes lahustuvad peale polüakrüülnitriil-kiudude veel: polüamiid-, atsetaatkiud ja looduslik siid.

K. Vogleri järgi võetakse 2 g hästi lahti harutatud ja kaalutud kiudude segu proovi, mis asetatakse laiakaelalisesse Erlenmeieri kolbi ning see valatakse üle 100 ml 65%-lise lämmastikhappega ja käsitsetakse 5 minuti vältel toatemperatuuril nõrgalt segades. Lahuse ärakallamise järel viiakse jääk klaasifiltrile ning pestakse lämmastikhappega, siis kaks korda külma ja üks kord kuuma veega, kuni pesuvesi muutub happevabaks. Peale 5%-lise ammoniaagi lahusega neutraliseerimist loputatakse põhjalikult, kuivatatakse ja kaalutakse. Analüüsi tulemuste korrektuuri on vaja teostada, kui on tegemist tsellvilla segudega.

Korrektuurtegur: viskoostsellvilla jaoks 0,94;
vasktsellvilla „ 0,97.

c) Naatriumhüpoklorit-menetlus

Weigel ja Schön soovitavad villa/polüakrüül-kiudude analüüsiks kasutada järgmist menetlust.

Võetakse 1 g proovi, mida leotatakse kaks korda, iga kord 10 minutit 100 ml metüülalkoholiga toatemperatuuril. Siis kuivatatakse 3 tundi 105° C juures ja kaalutakse. Seejärel viiakse proov 250 ml laiakaelalisesse kolbi ja valatakse naatriumhüpokloriti lahusega üle (10—15% vaba kloori; kontrollitakse jodomeetriliselt). Ühe g proovi kohta võetakse 100 ml naatriumhüpokloriti lahust. Peale 10-minutilist käsitsemist pideval segamisel filtreeritakse läbi klaasfiltri 1 G 2. Jääki käsitsetakse veel kord sama hulga naatriumhüpokloriti lahusega ja peale 5-minutilist seista laskmist filtreeritakse. Lõpuks pestakse jääki 2 l kuuma ja lõpuks sama hulga külma vega. Kuivatatakse 105° C juures ja kaalutakse.

Jääk = polüakrüülnitriil-kiud.

Korrektuurtegurit pole vaja.

20. Polüesterkiudude eraldamine teistest kiududest

a) Nitrobensooli-menetlus

K. Vogleri järgi tuleb polüesterkiudude ja teiste kiudude segust, mis ei sisalda atsetaat-, polüvinüülkloriid- või segapolümerisaat-kiude, polüesterkiud kuuma nitrobensooliga välja lahustada. Selleks võetakse 1 g eelnevalt kuivatatud, kaalutud ja hästi lahti harutatud proovi, mis asetatakse hästi isoleeritud (soojusisolatsiooniga) keeduklaasi, kus valatakse proov üle 50 ml 160° C kuuma nitrobensooliga ja segatakse 3 minuti vältel klaaspulgaga (vedelikku mitte enam soojendades). Järgnevalt valatakse katseklaasi sisu vasksõelale, sellele jäänud jääki muljutakse klaas-

pulgaga, siis pestakse bensooli ja alkoholiga. Peale jäägi kuivatamist kaalutakse. (Nitrobensooli mürgisuse pärast töötada tõmbe all!)

b) Naatriumhüpokloriti-menetlus

Ainult villa/polüesterkiudude-segude puhul kasutatav. Töökäik vt. 19. c) all. Jääk = polüesterkiud. Korrektuurteguri kasutamine pole vajalik.

C. KOLME- VÕI ENAMAKOMPONENDILISE KIUDAINETE SEGU ANALÜÜS

Kolme- või enamakomponendilise kiudainete segulõngade ja -kudumiste analüüsil tuleb lõik B all esitatud lihtsaid eraldusmenetlusi otstarbekohaselt ning õiges järjekorras kasutada, kusjuures tuleb silmas pidada, et jääkkomponendid võimalikult vähe lahustuksid. Iga üksiku segukomponendi väljalahustamiseks võetakse uus proov, välja arvatud juhud, kus segudes esinevad atsetaatkiud, kuna viimaste väljalahustamisel atsetooni või jäääädikaga käsitsemisel jääkkomponendid säilivad (erandi moodustavad siin siiski järelkloreeritud polüvinüülkloriidkiud!). Miks kiudude eraldamisel kindlast käsitluste järjekorrast peab kinni pidama, selgitab kõige paremini A. Agsteri poolt toodud näide.

Uuritav segulõng koosneb: villast/puuvillast/viskoostsellvillast.

Siin ei tohi esmalt tsellvilla sipelghappe-tsinkkloriidi lahusega (Marschalli järgi) välja lahustada ja siis kiudude jäägist naatriumhüdroksüüdiga villa kõrvaldada. Põhjuseks on asjaolu, et eelneva sipelghappe-tsinkkloriidi käsitsusega kasvab tugevasti puuvilla lahustuvus. Selle tõttu saadakse puuvilla sisalduse kohta täiesti valesid väärtusi. Samuti ei tohi kõigepealt tsellvilla kaltsiumtiotsüanaadiga välja lahustada, et siis jäägist (vill/puuvill) alumiiniumkloriidiga puuvilla osa täiesti kõrvaldada. Sel puhul saadavad tulemused pole üldse kasutatavad.

Kolme- ja enamakomponendiliste segude puhul soovitatakse suuremaid proove võtta, isegi 5—10 g.

Kiudude proovide kuivatamist tuleb teostada 105—110° C juures kuni konstantkaaluni.

Kolme- ja isegi enamakomponendilised kiudude segud pole enam sugugi haruldased.

Näiteks kasutatakse selliseid segulõngu:
viskoos-atsetaat-aralak (kaseiinvill);
nailon-aralak-viskoos;
aralak-vinjon-viskoos jt.

1. Villa, puuvilla ja regenereeritud tselluloosikiudude (viskoos, vask) segude eraldamine

Töötatakse kahe töökäigu järgi.

Proovi kaalutis: a) Alumiiniumkloriidiga karboniseerimine.

Menetlus: vt. lõik B, 1) b, lk. 190.

Jäägi kaalutis: vill. Ebatäpsus: umbes 1%.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = puuvill + regenereeritud tselluloosikiud (hävitatud).

Proovi kaalutis: b) Kaltsiumtiotsüanaadimenetlus.

Menetlus: vt. lõik B, 3) b, lk. 193.

Jäägi kaalutis: vill + puuvill.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = regenereeritud tselluloosikiud (lahustunud) või (parem):

Sipelghappe-tsinkkloriidi-menetlus Marschalli järgi.

Menetlus: vt. lõik B, 3) c, lk. 194.

Jäägi kaalutis: vill + puuvill.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = regenereeritud tselluloosikiud (lahustunud).

Arvutusnäide kolmekordse eraldamise kohta.

a) Karboniseerimine:

Proovi kaalutis, absoluutkuiv		3,432 g
Jäägi kaalutis, absoluutkuiv (vill):	1,642 g	= 46,6%
" " " korrigeeritud:	(0,98)	1,609 g
Diferents (puuvill + tsellvill):		1,823 g
(100—46,6) :		= 53,4%

b) Regenereeritud tselluloosikiudude määramine.

Proovi kaalutis, absoluutkuiv		3,142 g
Jäägi kaalutis, absoluutkuiv: 2,441 g (vill + puuvill)		
(vill + puuvill) korrigeeritud: (0,965)		2,356 g
Diferents reg. tselluloosikiud	0,786 g	= 25%
Puuvill = 100 — (vill + tsellvill)		
100 — (46,6 + 25,0)		= 28,4%

Kolmekomponendiliste segude tegelike protsentuaalsete koostiste saamiseks normaalniiskes olukorras tuleb niiskusesisalduste lisandid võtta tabelist 35 ja arvutada lõik B lk. 189 toodud arvutusnäite eeskujul.

2. Villa, puuvilla ja looduslíku siidi eraldamine

Proovi kaalutis: Naatriumhüdroksüüdi-menetlus Kapffi järgi.

Menetlus: vt. lõik B, 1) a, lk. 188.

Jäägi kaalutis: puuvill.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = vill + looduslik siid (lahustunud).

Loodusliku siidi osa arvutatakse.

Vaskglütseriin-naatriumhüdroksüüdi-menetlus Silbermann-Truchot' järgi.

Menetlus: vt. lõik B, 2) b, lk. 190.

Jäägi kaalutis = vill + puuvill.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = looduslik siid (lahustunud).

Villa osa arvutatakse.

3. Villa, puuvilla ja atsetaatkiudude segude eraldamine

Erandina piisab siin ühest proovi kaalutisest (atsetoon ei lahusta siin teisi kiudusid!).

Proovi kaalutis: Atsetooni-menetluse järgi.

Menetlus: vt. lõik B, 6) C, lk. 184, 198.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = atsetaatkiud.

Jäägi I kaalutis = vill + puuvill.

Samast proovist (jäägi I kaalutis):

Naatriumhüdroksüüdi-menetlus Kapffi järgi.

Jäägi II kaalutis = puuvill.

Jäägi I kaalutis — jäägi II kaalutis = vill (lahustunud).

4. Villa, regenereeritud tselluloosikiudude (viskoos, vask) ja atsetaatkiudude segude eraldamine

Siin võib kasutada ühte või ka kahte töökäiku.

Proovi kaalutis: Atsetooni-menetluse järgi.

Menetlus: vt. lõik B, 6) C, lk. 184, 198.

Jäägi I kaalutis = vill + regenereeritud tselluloosikiud.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = atsetaatkiud (lahustunud).

Jäägi I kaalutis: Sipelghappe-tsinkkloriidi-menetlus Marschalli järgi.

Menetlus: vt. lõik B, 3) C, lk. 194.

Jäägi II kaalutis = vill.

Jäägi I kaalutis — jäägi II kaalutis = regenereeritud tselluloosikiud (lahustunud).

Villa osa arvutatakse.

Menetlus kahe töökäiguga.

Proovi a) kaalutis: Atsetooni-menetluse järgi (ülal toodud).

Proovi b) kaalutis: Sipelghappe-tsinkkloriidi menetlus Marschalli järgi (ülal toodud).

Siin lahustuvad regenereeritud tselluloosi- ja atsetaatkiud samaaegselt.

Jäägi kaalutis: vill.

Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = regenereeritud tselluloosikiud + atsetaatkiud (lahustunud).
Regenereeritud tselluloosikiudude osa arvutatakse.

5. Villa, kaseiinvilla ja regenereeritud tselluloosikiudude (viskoos, vask) segude eraldamine

Kaks töökäiku:
Proovi a) kaalutis: Alumiiniumkloriidiga karboniseerimine ja täiendava ammooniumhüdroksüüdiga käsitlemine.
Menetlus: vt. lõik B, lk. 190.
Jäägi kaalutis: vill (korrektuurtegur 0,98).
Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = kaseiinvill + tsellvill (lahustunud).
Proovi b) kaalutis: Sipelghappe-tsinkkloriidi-menetlus Marschalli järgi.
Menetlus: vt. lõik B, 3) C, lk. 194.
Jäägi kaalutis: vill + kaseiinvill.
Proovi kaalutis — korrigeeritud jäägi kaalutis = regenereeritud tselluloosikiud (lahustunud).
Siin võib kasutada ka kaltsiumtiotsüanaadi-menetlust (b asemel). Lahustuvad ainult regenereeritud tselluloosikiud.
Karboniseerimise asemel võib kasutada ka trüpsiinmenetlust.
Proovi a) kaalutis: Trüpsiini-menetlus Kirreti järgi.
Menetlus: vt. lõik B, 7) b, lk. 199.
Jäägi kaalutis = vill + regenereeritud tselluloosikiud (lahustunud).
Proovi kaalutis — korrig. jäägi kaalutis = kaseiinvill (lahustunud).

6. Loodusliku siidi, puuvilla ja regenereeritud tselluloosikiudude segude (viskoos, vask) eraldamine

Kaks töökäiku:
Proovi a) kaalutis: Vaskglütseriin-naatriumhüdroksüüd Silbermann-Truchot' järgi.
Menetlus: vt. lõik B, 2) b, lk. 190.
Jäägi kaalutis = puuvill + regenereeritud tselluloosikiud.
Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = looduslik siid (lahustunud).
Proovi b) kaalutis: Kaltsiumtiotsüanaat-menetlus Vierteli järgi.
Jäägi kaalutis: puuvill.
Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = looduslik siid + regenereeritud tselluloosikiud (lahustunud).

7. Villa, angooravilla ja regenereeritud tselluloosikiudude (viskoos, vask) eraldamine

Kaks töökäiku:
Proovi a) kaalutis: Sipelghappe-tsinkkloriidi-menetlus Marschalli järgi.
Menetlus: vt. lõik B, 3) c, lk. 194.
Jäägi kaalutis = vill + angooravill.
Proovi kaalutis — jäägi kaalutis = regenereeritud tselluloosikiud.
Mehaaniline menetlus: Jääk mehaaniliselt sorteerida (luup, mikroskoop).

8. Loodusliku siidi, regenereeritud tselluloosikiudude ja atsetaatkiudude segude eraldamine

Üks töökäik:
Proovi a) kaalutis: Atsetooni-menetlus.
Menetlus: vt. lõik B, 6) c, lk. 184, 198.
Jäägi kaalutis = looduslik siid + regenereeritud tselluloosikiud.
Proovi kaalutis — jäägi I kaalutis = atsetaatkiud.
Jäägi I kaalutis 1: Menetlus: lõik B alumiiniumkloriidiga karboniseerimine, vaskglütseriin-naatriumhüdroksüüd, kaltsiumtiotsüanaat. Näit. vaskglütseriin-naatriumhüdroksüüd.
Menetlus: vt. lõik B, 2) b, lk. 190.
Jäägi II kaalutis = regenereeritud tselluloosikiud (viskoos, vask).
Jäägi I kaalutis — jäägi II kaalutis = looduslik siid.

9. Villa, puuvilla, kaseiinvilla segude eraldamine

Ühes proovis:
Proovi kaalutis: **Trüpsiini- või pepsiini-menetlus**
Menetlus: vt. lõik B, 7) a, 7) b, lk. 198, 199.
Jäägi I kaalutis = vill + puuvill.
Proovi kaalutis — jäägi I kaalutis = kaseiinvill.
Jäägi I kaalutis: **Naatriumhüdroksüüdi-menetlus**
Menetlus: vt. lõik B, 1) a, lk. 188.
Jäägi II kaalutis = puuvill.
Jäägi I kaalutis — jäägi II kaalutis = vill. 100 — kaseiinvill + vill = puuvill.

10. Polüamiidkiudude (nailon, perlon ja ka kapron), orloni (nitron), terüleeni (lavsan) kvantitatiivne määramine üksteise kõrval (koos villaga) H. Wolfi* järgi

Kiudude prooviga teostatakse kõigepealt tuntud viisil eelkäsitsust (puhastust) ja määratakse kuivkaal 105—110° C juures.

Umbes 2,5 g peeneks lõigatud kiudude proovi asetatakse 250 ml naatriumhüpokloriti (10—15% vaba kloori) lahusesse toatemperatuuril vähemalt 10 minutiks seisma, kusjuures selle aja kestel tuleb saadust segada.

Siis pestakse, kuni kloriid-iooni reaktsiooni ei saa kindlaks teha, kuivatatakse kuni konstantkaaluni ja kaalutakse (jääk I).

Villa väljalahustamisel segust peab järgmisi korrektuure silmas pidama:

Korrektuurtegurid:	nailoni (kapron)	jaoks „	1,004
	orloni (nitron)	„ „	0,995
	terüleeni (lavsan)	„ „	0,996

Jäägi I kaalutis: orlon + nailon + terüleen.

Proovi kaalutis — jäägi I kaalutis (silmas pidades korrektuurtegurit) = vill.

Jääki käsitatakse 40% naatriumhüdroksüüdi lahusega

Jäägi II kaalutis = nailon + orlon.

Jäägi I kaalutis — jäägi II kaalutis = terüleen.

Nüüd järelejäänud jääki käsitatakse sipelghappega.

Jääk III = orlon.

Jäägi II kaalutis — jäägi III kaalutis = orlon.

Märkus: H. Wolf ei ole oma analüüsi töökäigus kinni pidanud printsiibist, et kiudude segude kvantitatiivsel analüüsil peaks iga kord proovi uute kaalutistega töötlema.

11. Polüamiidkiudude (nailon, perlon), villa ja looduslike siidi segude eraldamine**

Üks töökäik. Kasutatakse ainult ühte proovi.

Proovi kaalutis: kaltsiumtiotsüanaat (vanem nimetus — rodaniid)-menetlus.

Menetlus: vt. lõik B, lk. 193.

Jäägi I kaalutis = vill + polüamiidkiud (nailon, perlon).

Proovi kaalutis — jäägi I kaalutis = looduslik siid.

Jäägi I kaalutis 1: Sipelghappe-menetlus (90%).

---

* H. W. Wolf: American Dyestuff Reporter 9, 273 (1951).

** A. Schaeffer, Handbuch der Färberei, Bd. IV, 43 (1950).

Menetlus: vt. lk. 194.
Jäägi II kaalutis: vill.
Jäägi I kaalutis — jäägi II kaalutis = polüamiidkiud.

12. Polüamiidkiudude (nailon, perlon), villa, puuvilla ja tsellvilla segude eraldamine

Kaks töökäiku. Printsiipi — iga määramise jaoks võtta uued kiudude kaalutised — peeti ainult osaliselt silmas.
Proovi a) kaalutis: Sipelghappemenetlus.
Menetlus: vt. lõik B, 3) c, lk. 194.
Jäägi I kaalutis = vill, puuvill (tsellvill).
Proovi kaalutis — jäägi I kaalutis = polüamiidkiud (% I).
Jäägi I kaalutis: Alumiiniumkloriidiga karboniseerimine Vierteli järgi.
Menetlus: vt. lõik B, lk. 190.
Jäägi II kaalutis = vill (% II).
Jäägi I kaalutis — jäägi II kaalutis = puuvill (tsellvill) (% III).
Proovi b) kaalutis (uus kaalutis): Sipelghappemenetlus.
Menetlus: vt. lõik B, lk. 194.
Jäägi III kaalutis = vill + puuvill (tsellvill).
Jäägi III kaalutis (edasi käsitsetud): Alumiiniumkloriidiga karboniseerimine Vierteli järgi.
Menetlus: vt. lõik B, lk. 190.
Jäägi IV kaalutis: vill + puuvill.
Jäägi III kaalutis — jäägi IV kaalutis = tsellvill (% IV).
Puuvilla arvutatakse protsentarvudest: % III — % IV = % puuvill (% V).
Kontroll % I (polüamiid) + % II (vill) + % IV (% tsellvill) + % V (puuvill) = 100%.

13. Asbesti, klaaskiudude ja orgaaniliste kiudude segu kvantitatiivne määramine kahekordse kuumutamisega G. Satlow'* järgi

1 g uuritavat kiudude proovi kuivatatakse 3 tundi 100° C juures. Siis asetatakse proov portselantiiglisse ja kaalutakse. Kuumutatakse 1 tund 500° C juures. Kuumutuskadu k_1 määratakse peale jahtumist eksikaatoris.
Seejärel kuumutatakse jällegi 1 tund 900° C (± 10° C) juures plaatinatoruahjus (lahtine tiigel). Kaalutakse peale jahtumist eksikaatoris kuumutuskadu k_2.

---

* G. Satlow, Glastechnische Ber. 22, 121 (1948/49).

Arvutus:

Peale 1-tunnilist kuumutamist 500° C juures määratakse keskmine kuumutuskadu:

serpentiin-asbest	2,6%
klaaskiud	0,3%
orgaanilised kiud	99,0%

Kuumutuskadudest k_1 ja k_2 arvutatakse üksikud kiudude segu koostisosad:

Orgaanilised kiud % . . . . . $\frac{1{,}4\,K_1 - 0{,}23\,K_2 - 0{,}31\%}{1{,}155}$

Asbest % . . . . . $\frac{0{,}87\,K_2 - 9{,}85\,K_1 - 2{,}5\%}{1{,}155}$

Klaaskiud % . . . . . $\frac{8{,}45 - 9{,}64\,K_2 + 117{,}8\%}{1{,}155}$

Saadakse absoluutkuivade ainete hulgad %-des.

Neid tuleb normaalniiskele olukorrale ümber arvutada:

Asbest	protsentuaalne osa + 2,0%
Klaaskiud	„ „ + 0,5%
Orgaanilised kiud:	puuvilla protsentuaalne osa + 7,5% Viskoostsellvilla protsentuaalne osa + 13,25%.

VII. TEHIS- JA SÜNTEETILISTE KIUDUDE KASUTAMINE

Tehislikest ja sünteetilistest materjalidest keemilised kiudained on omandanud määratu suure rahvamajandusliku tähtsuse. Keemilised kiudained ei oma ainuüksi tähtsust tekstiilkiudainetena inimeste materiaalsete ja kultuuriliste vajaduste rahuldamiseks, vaid neil on ka suur tähtsus paljudes kaasaja tööstusharudes ja transpordis.

Käesoleval ajal leiavad tekstiilkiudainetena laialdast kasutust looduslikud ja keemilised kiudained. Nagu eespool nägime, omavad keemilised kiudained (nii looduslike kui ka sünteetiliste polümeeride baasil) mitmesuguseid suurepäraseid omadusi, milliseid ei täheldata looduslike kiudainete juures. Peale selle võimaldab tänapäeva keemia ja tehnoloogia luua kiudaineid uute, varem ettemääratud omadustega.

Tänapäeva keemilised kiudained on suurepärasteks materjalideks, mis on leidnud laialdast kasutust peaaegu kõikides tekstiilitööstuse harudes. Pole ühtegi tarbeeset, mida varem valmistati ainult looduslikest kiudainetest, millist ei saaks valmistada keemilistest kiudainetest. Praegu seisab ülesanne selles, kuidas üht või teist spetsiifiliste omadustega keemilist kiudainet rakendada mitmesuguste tekstiilkangaste ja tarbeesemete valmistamiseks, mis vastaksid kõikidele sanitaar-hügieenilistele nõuetele ja tehnilistele tingimustele. Kangad ja muud tooted, mis on valmistatud keemilistest kiudainetest, oma välise ilme ja omaduste poolest ületavad puuvillakiududest toodetud esemeid ja asendavad loodusliku siidi ja villa kangaid. Keemilisi kiudaineid saab väga hästi segada villa ja loodusliku siidi kiududega, mille tõttu saadakse suures valikus nägusaid valmisesemeid, mis rahuldavad tarbijate suurenenud maitset. Mainimisväärt on ka asjaolu, et keemiliste kiudude lisandamisel tõuseb valmisesemete kandmise vastupidavus. Katsed on näidanud, et villale 10—15% kaproni staapelkiu lisandamine tõstab villatoodete (sukkade jm.) kandmise iga kuni poolteisekordseks.

Sünteetilistest kiududest valmistatakse välimuselt ja vastupidavuselt kauneid rahvatarbekaupu, millede kvaliteet ei jää maha looduslikest kiudainetest valmistatud toodetest. Sünteetilistest kiududest valmistatud kasukad, üleriided, trikotaažitooted, jalanõud, mitmesugused dekoratiivkangad (kardinad), supelülikonnad ja paljud teised leiavad laialdast turgu.

Viskoostehissiid ja viskoostsellvill (ka staapelkiud) on juba palju aastaid kasutusel.

Viskoostehissiidist valmistatakse kõikvõimalikke siidikangaid — kleidi-, voodri-, särgiriideid, sätääni, atlassi, trikotaažitooteid, sukki, sokke jm. Viskoostsellvillast valmistatakse väga mitmesuguseid kangaid puhtal kujul või segudes villaga, puuvillaga ja sünteetiliste kiududega.

Sünteetiliste staapelkiudude lisamine viskoostsellvillale annab kangale vastavaid omadusi, mis on iseloomulikud lisatud sünteetilisele kiule. Sünteetiliste kiudude lisandamisel villale, viskoostsellvillale tõstetakse selliste kangaste kulumiskindlust, kortsumiskindlust ning värvimisel-viimistlemisel võidakse saada mitmesuguseid efekte, mis tõstab oluliselt ühe või teise kangastoote välimust. Viimastel aastatel toodetakse kangaid segudest, mis koosnevad kolmest ja enamast komponendist. Segude koostise kombineerimisel, valides sobiva viskoosikomponendi numbri ja pikkuse ning kasutades erilisi viimistlusmenetlusi, võib saada ilusaid ja hinnalisi kangaid, mis oma omadustelt ületavad looduslikest kiudainetest valmistatud kangaid.

Viskoostehissiidist kui ka viskoostsellvillast valmistatud kangaste oluliseks puuduseks on, et nad vees tursuvad ja nende tugevusomadused langevad 40—50%. Viskoostehiskiududest valmistatud esemete pesemisel tuleb vältida hõõrumist ja väänamist, mis võivad põhjustada esemete vigastamisi. Samuti omavad eelmainitud kiududest valmistatud kangad kalduvust kortsumiseks.

Ka neid puudusi saab vältida, kui kasutada kangaste viimistlusprotsessidel vastavaid keemilisi preparaate, mis muudavad kangaid vett-tõrjuvaks (hüdrofoobseks) ja kortsumiskindlaks (käsitamine värvusetute vaigulahustega).

Viimastel aastatel pannakse Nõukogude Liidus suurt rõhku ka atsetaatkiudude tootmise laiendamisele, eriti atsetaat-tsellvilla (atsetaat-staapelkiu) tootmisele. Atsetaatkiust toodete headeks omadusteks on nende suurepärane loodusliku siidi taoline haare, vähene kortsuvus ja väike ultraviolettkiirte neelamine, mille tõttu võib sellistes riietes päevituda niisama hästi kui riietamatult. Atsetaatkiudusid kasutatakse peamiselt siidikangaste tootmiseks.

Atsetaatkiududest esemed on vähem kortsuvad ja kandmiskindlamad kui viskooskiust kangad. Atsetaat-tsellvilla ja puuvilla

segust valmistatud kangad omavad palju paremat välimust kui puuvillast kangad, nad kortsuvad vähem kui villast ja viskoostsellvillast toodetud kangad.

Vaskammoniaakkiudusid kasutatakse trikootoodete, pesuriide ning üleriiete kangaste tootmiseks koos villa ja sünteetiliste lisanditega. Vaskammoniaakkiudusid ja neist valmistatud kangaid ei hävita koid, kuid nad pole hallitusseente toimele kuigi vastupidavad.

Paljudel juhtudel võib keemilistest kiudainetest valmistada uusi suurepäraseid tooteid, milleks looduslikud kiudained pole kasutatavad. Viimastel aastatel keemiliste kiudainete kasutusalad üha laienevad ka veel selle tõttu, et neid on hakatud laialdaselt kasutama mitmesuguste suure tehnilise tähtsusega toodete valmistamiseks, nagu auto- ja lennukikummide kordid, kalavõrgud ja noodad, elektriisolatsioonitarbed, keemiliste aparatuuride korrosioonikindlad voodrid ja katted, telkide materjal, troopikavarustus, kasvuhoonete kattematerjalid jne. Keemiliste kiudainete toodang kasvab iga päevaga. Keemiliste kiudainete omadusi illustreerib kõige paremini tabel, kus võrreldakse kiudainete katkemistugevusi ja kiudainete pikenemist katkemisel metallide vastavate omadustega.

Tabel 34

Kiudainete ja metallide tugevusomaduste võrdlus

	Eritugevus kg/mm²	Pikenemine katkemisel %
Kiudained		
Kapron, aniid, lavsan	85	15
Looduslik siid	55	30
Viskoos-tsellvill (staapelkiud)	35	20
Viskooskiud	60	14
Puuvill	45	10
Vill	20	35
Metallid		
Teras	55	3
Vask	25	25
Alumiinium	20	1

Rida keemilisi kiudaineid (nii tehis- kui ka sünteetilised) pole hügroskoopsed, nad ei ima endasse üldse niiskust (vt. tabel 19), teised imavad endasse niiskust mitu korda vähem kui looduslikud kiudained. Selle omaduse tõttu on võimalik selliseid kiudaineid ära kasutada elektriisolatsiooni-materjalidena, telkide, üleriiete (mantlid, ülikonnad), supeltarvete ja paljudeks muudeks

otstarveteks (polüvinüülkloriid, triatsetaat, polüetüleen, polüpropüleen, kopolümerisaadid (saran, vinjon), polüakrüülnitriil).

Paljud keemilised kiud on mehaaniliselt tugevad, suure vastupidavusega kulumisele ja deformatsioonidele (paindele, väändele jne.). Eriti võib siin esile tõsta polüamiidkiude. Teostatud võrdlevatel hõõrumiskatsetel saadi järgmist: polüamiid 100, puuvill 10, lambavill 5, viskoostsellvill 2 (aluseks on võetud polüamiidkiu vastupanu hõõrumisele = 100). Toodud võrdlusest on näha, et polüamiidkiud on hõõrumisele (kulumisele) 10 korda vastupidavamad kui puuvillakiud, 20 korda vastupidavamad kui lambavillakiud ja 50 korda vastupidavamad kui viskoostsellvillakiud.

Samuti on mitmed sünteetilised kiud väga vastupidavad mikroorganismide (mädanemisbakterid, hallitusseened) ja putukate tegevusele. Nii võib mainida, et polüamiid-, polüakrüülnitriil-, polüester-, segapolümerisaatkiud (kopolümeerid), vinjon N on hallituskindlad, vastupidavad mädanemis- ja roiskumisbakterite tegevusele ja mis kõige tähtsam — nad on koikindlad (koitõugud ei näri kiude). Eriti vastupidavad mädanemisbaktereile on polüakrüülnitriilkiud. Nii kaotavad orlon 81 kiud 18-nädalase seismise järel mädanemisbaktereid sisaldavas nõus kõigest 18% oma tugevusomadustest. Nende mainitud omaduste tõttu on polüamiidkiud jt. suure eduga kasutatavad kalavõrkude, nootade, harpuuniköite, langevarjuriide, kirurgiliste niitide ja mitmesuguste jalanõude valmistamiseks. Eriti edukalt saab kasutada sünteetilisi kiudaineid (polüamiid-, polüakrüülnitriil-) mitmesuguste presentide valmistamiseks, millede eelisteks looduslikest kiududest valmistatud presentide ees on kõrged mehaanilised tugevusomadused ja kerge kaal (kaalult $1^1/_2$—2 korda kergemad). Selliseid presente saab hea eduga kasutada mere- ja raudteetranspordis.

Keemiliste kiudainete tootmine on ammendamatuks tooraine allikaks suurepäraste omadustega tekstiiltoodete ja laialdase tehnilise rakendusega esemete tootmiseks. Keemiliste kiudainete tootmist iseloomustab kõigepealt väga kõrge majanduslik efektiivsus, kuna ta vajab märgatavalt vähem kapitaalmahutusi, ekspluatatsioonilisi kulutusi ja vähem tööjõukulu kui samadeks otstarveteks kasutatavate looduslike kiudainete tootmine. Mõned sünteetilisest kiust valmistatud tooted on isegi odavamad ja kandmisel palju vastupidavamad kui looduslikest kiudainetest tooted. Eriti tähtis on, et sama tööjõukulu puhul võib saada palju suuremates kogustes tehis- ja sünteetilisi kiudaineid. Nii näiteks on tööjõukulu ühe tonni puuvillakiu saamiseks, kaasa arvatud puuvilla kasvatuse ja puuvilla puhastustehaste kulud, 3,5 korda suuremad kui sama hulga tehiskiu — viskoostsellvilla (viskoosstaapelkiu) tootmiseks, kaasa arvatud ka lähtetooraine ja selle töötlemisel kasutatavate keemiliste vaheproduktide valmistamiseks kasutatud tööjõukulu (vt. tabel 35).

Tabel 35

Tööjõukulu inim/tööpäevades ühe tonni kiudaine tootmiseks

Kiudained	Tööjõukulu kokku	Tööjõukulu	
		lähte-tooraine tootmiseks	kiudaine tootmiseks
Puuvill	238,5	—	—
Vill, pestud	624	—	—
Viskoos-tsellvill (staapelkiud)	70	27	43
Viskoostehissiid nr. 90	222	27	195
Viskooskordkiud	80	27	53
Atsetaatsiid nr. 90	230	72	158
Kapronsiid nr. 97,6	285	22	263

Tuleb märkida, et tööjõukulu teatud määral määrab ka ekspluatatsioonilisi kulutusi, s. t. keemiliste kiudainete omahinna üks element on madalam kui looduslikel kiudainetel. Tehis- ja sünteetiliste kiudainete tootmist iseloomustavad veel märgatavalt väiksemad kapitaalmahutused.

Keemiliste kiudainete kasutamist tekstiilitööstuses iseloomustab kõrge majanduslik efektiivsus. Tehiskiust kangastoodete tootmine võimaldab tunduvalt vähendada mitmesuguste operatsioonide arvu tekstiilitööstuses. Tehissiidniite kasutatakse otsekohe kangaste valmistamiseks, mille tõttu langeb ära vajadus mitmesuguste ketrusprotsessidega seotud operatsioonide teostamiseks.

Tehis- ja sünteetiliste kiudainete tootmine areneb keemiliste ainete abil, nii looduslike kõrgmolekulaarsete ühendite (tselluloos, valgud) ning anorgaanilise tooraine baasil ja teiselt poolt nafta ning kivisöe ümbertöötlustehastest saadavate lähtetooraine baasil. Nende toorainete tootmine pole seotud mitmesuguste klimaatiliste ja mullastiku tingimustega, aga puuvilla, lina jt. kasvatamine ning ka lammaste kasvatamine pole igasuguste klimaatiliste tingimuste juures teostatav. Veel iseloomustab ja teataval määral piirab looduslike kiudainete tootmist hooajalisus, millist asjaolu ei esine keemiliste kiudainete tööstuses.

Peab tõsiselt arvestama veel seda, et maakera rahvastiku arvu järjekindla suurenemisega käsikäes peab käima ka põllupindade suurenemine toiduainete valmistamiseks vajalike kultuuride külvipindade laiendamisega, mis omakorda ei võimalda märgatavalt suurendada puuvilla, lina jt. looduslike kiudainete valmistamiseks vajalike tehniliste kultuuride külvipindade suurendamist. Samuti pole mõeldav ka arvukate lambakarjade kasvatamiseks karjamaade märgatav laiendamine. Keemiliste kiudainete

tootmist ei häiri mingil määral looduslikud katastroofid, põuased suved ja karmid talved, millel on katastroofilised tagajärjed kõrgelt arenenud lambakasvatusega maades, näit. Austraalias.

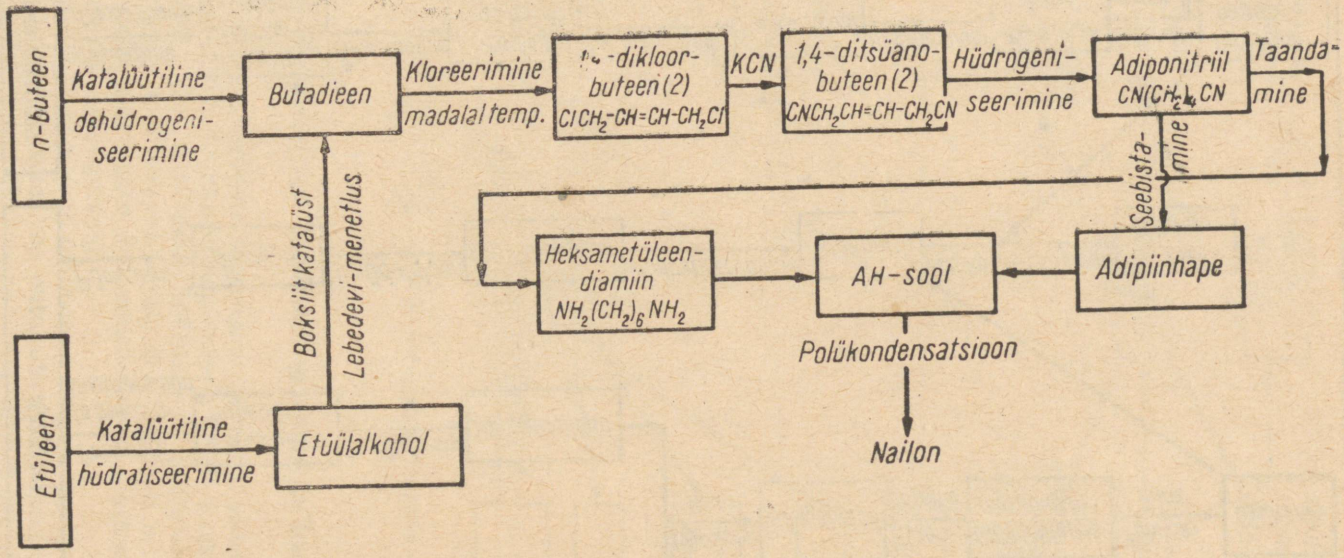
Keemiliste kiudainete tootmist võib organiseerida ükskõik millistes ökonoomilistes rajoonides, kus selleks on piisavad eeldused.

Viskoostehiskiudude valmistamiseks kasutatakse nagu eespool nägime tselluloosi, mida saadakse suhteliselt kergesti puidust. 1 m^3 puidust võib saada 200 kg tselluloosi või 160 kg tehissiidi või 1500 meetrit siidikangaid või 600 poolsiidist kostüümi. Ühelt lambalt aastas pügatakse 6—7 kg villa, kuna 1 m^3 männi- või kuusepuidust saadakse keemilisel töötlusel 165 kg kiudainet, mis asendab 30 lambalt aastas pügatud villa koguse. Siin võib ka kohe märkida, et ühe tonni keemilise kiudaine tootmiseks on kulutused 6—7 korda väiksemad kui ühe tonni loodusliku villa tootmisel. Eespool nägime, et keemilistest toorainetest saab valmistada suurepäraste omadustega keemilist kiudainet (polüamiid-, polüester-, polüakrüülnitriilkiud), mis oma omaduste poolest juba praegu võib asendada looduslikku villa.

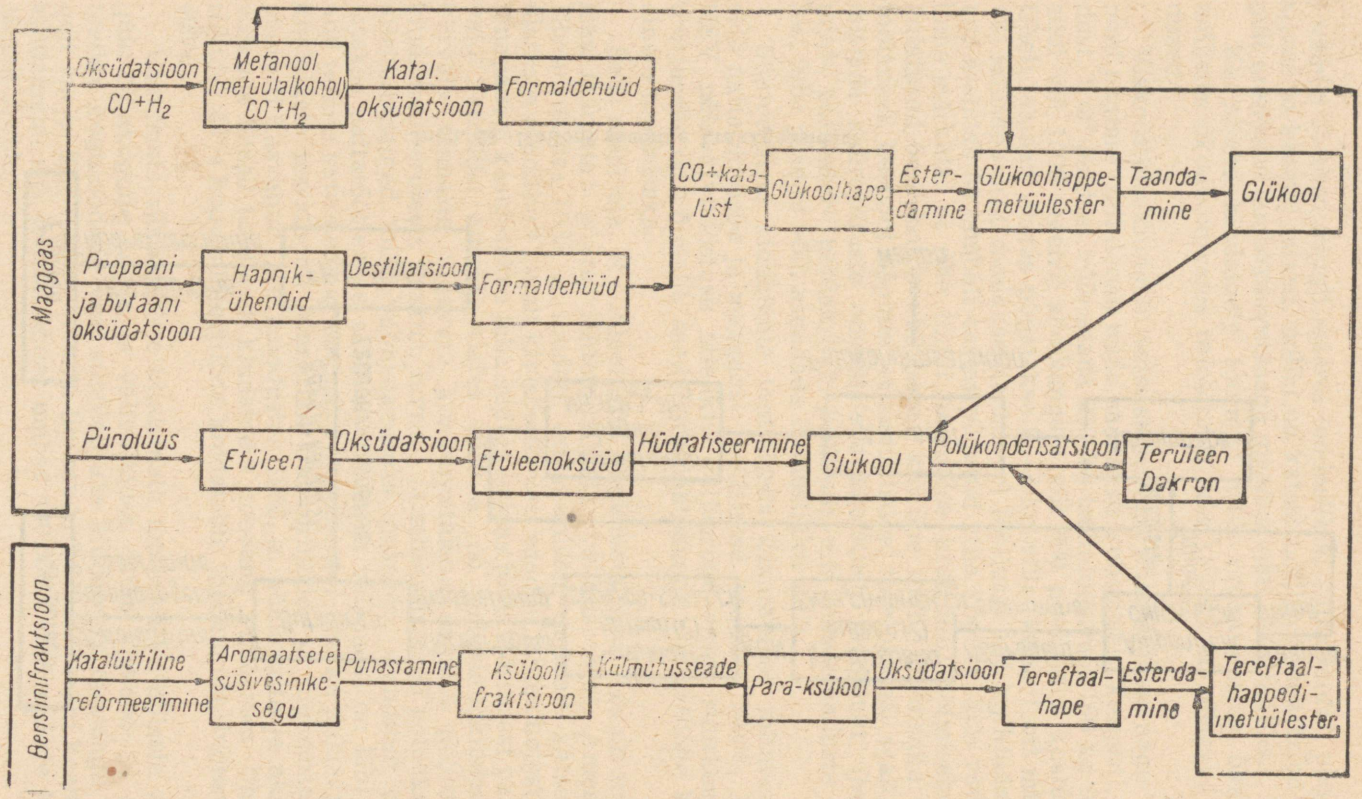
Sünteetiliste kiudainete tootmiseks kasutatakse mitmesuguseid nafta, kivisöe ja maagaasi töötlemise saadusi. Meie, Eesti NSV põlevkivitööstuse täielikul väljaarendamisel suurkeemiatööstuseks on võimalik saada rida lähteaineid sünteetiliste kiudainete tootmiseks.

Peab märkima, et sünteetiliste kiudainete tööstuses on toimumas märgatav pööre lähtetoorainete valikus. Kui Ameerika Ühendriikides 1935. a. toodeti esmakordselt nailonit katselises ulatuses eranditult ainult kivisöe tõrvast saadud lähteainetest, siis tänapäeval kasutatakse juba suures hulgas naftatööstusest pärinevaid keemilisi aineid. Alates 1950. a. on polüamiidkiudainete kõrvale viimaste tugevate konkurentidena asunud polüesterkiudained(terüleen, dakron, lavsan) ja mitmesugused polüakrüülnitriilkiudained, mille valmistamiseks peaaegu eranditult kasutatakse naftatöötlemise saadusi ehk nagu välismaal on läbi löönud termin *petrokeemia* saadusi. Nii polüester- kui ka polüakrüülkiudainete toodangud Ameerika Ühendriikides ja Inglismaal on suuresti kasvanud. Nii moodustas 1958. a. polüestrite ja akrüülvaikude baasil toodetud kiudainete toodang Ameerika Ühendriikides 44% kogu sünteetiliste kiudainete toodangust, Inglismaal 40%.

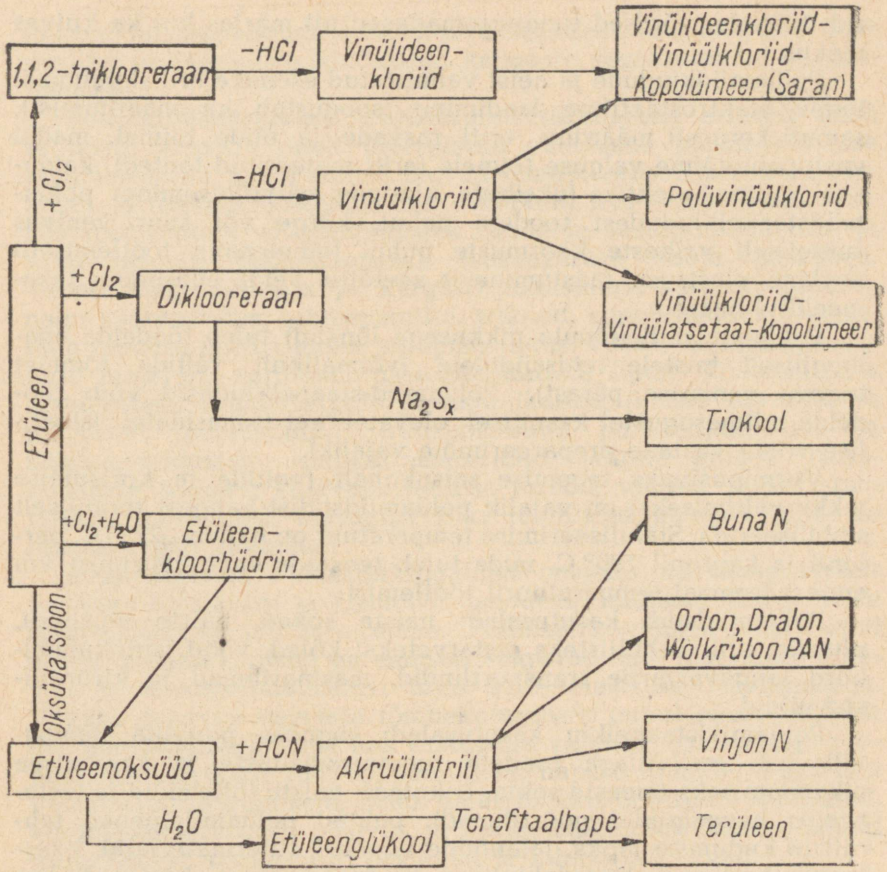
Vaatamata sünteetiliste kiudainete tootmise tormilisele arengule Nõukogude Liidus ja välisriikides, jätab viskoos- ja atsetaatkiu kogutoodang veel sünteetiliste kiudainete toodangu kaugelt varju. Kui 1958. a. toodeti ligikaudu 2 800 000 tonni keemilisi kiudaineid, siis sellest langes umbes 400 000 t sünteetiliste kiudainete arvule.



Joon. 29. Nailoni saamine krakkgaasidest.



Joon. 30. Terüleenkiudude saamine nafta fraktsioonidest ja maagaasist.



Joon. 31. Mitmesuguste sünteetiliste materjalide saamine etüleenist.

Sünteetiliste kiudainete töötlemisomadused ja kasutusalad

Polüamiidkiud. Polüamiidkiududele ja neist valmistatud esemetele on iseloomustavaks silmapaistvalt kõrge katkemistugevus ja erakordselt kõrge vastupanu hõõrumisele (kulumisele), millise omaduse poolest nad ületavad kaugelt kõiki teisi nii looduslikke kui ka keemilisi kiudaineid. Polüamiidkiud on elastsed ja omavad kõrget kestvuspaindetugevust.

Muudest eelistest väärib märkimist: kerge pestavus ja kiire kuivamine, suur vastupidavus putukate (koitõukude, karusnahapõrnika, hõbekala) ja mikroorganismide (hallitusseened ja bakte-

rid) toimele, võrdsed tugevusomadused nii märjas kui ka kuivas olekus.

Polüamiidkiudude ja neist valmistatud esemete erilisi puudusi: tugev elektrostaatiline laadimine (soodustab ka määrdumist), samuti kergesti määrduv, eriti rasvade ja õlide toimel, madal vastupanuvõime valguse toimele (eriti mateeritud tooted), kalduvus „pilling"-efektiks (üksikute kiudude väljalibisemine) polüamiidstaapelkiududest toodete puhul, kõrge või suur venivus suhteliselt väikeste koormuste puhul (tähelepanu töötlemisel!) aeglane elastsuse taastumine ja seetõttu veidi ebasoodus (ebameeldiv) haare.

Polüamiidsiidi (lõputa pikkusega lõngad) tuleb töödelda analoogiliselt teistele tehissiididele (võimalikult vältida tõmmet tugeva venivuse pärast). Polüamiid-staapelkiudusid võib töödelda mitmesugustel kasutusel olevatel ketrusmasinatel (staatilise voolu vastane prepareerimine vajalik).

Vormipüsivaks tegemise seisukohalt (voltide ja kortsumise tekke vältimiseks) on vajalik polüamiidsiidist kangast termiliselt stabiliseerida. Stabiliseerimise temperatuur on nailonil 225° C, perlonil ja kapronil 190° C, mida tuleb teostada enne värvimist või enne kõrgemal temperatuuril töötlemist.

Polüamiidsiidi kasutusalad: naiste sukad, naiste aluspesu, pluusid, tüll. Tehnilisteks otstarveteks: köied, võõd, autokummikord, langevarjuriie, transportlindid, masinarihmad ja kirurgilised niidid.

Polüamiidstaapelkiu kasutusalad: segudes puuvilla, lambavilla või tsellvillaga toodete tugevusomaduste ja kandmisea pikendamiseks (meeste sokid, trikotaaž, naiste töökleidid ja lasteriietus, heegelniidid, nöörrihmad), puhtad polüamiidlõngad tehniliste kudumite jaoks, jalanõude voodrid, filtermaterjalid, kaasjooksu kudumid. Jämedakiulised saadused (traat, harjased, lindid) leiavad kasutamist kalavõrkude, õngenööride, tenniserakettkeelestute, harjade ja pintslite valmistamiseks.

Polüvinüülkloriidkiud. Polüvinüülkloriidkiudude suur püsivus keemiliste ainete toimele, mittepõlevus, vastupanu ilmastiku toime ja pehastamise vastu, samuti kõrge soojus- ja elektriisolatsioonivõime võimaldavad otstarbekohast rakendust järgmistel aladel:

tehnilisteks otstarveteks filterriidena (ka filtervatt), diafragmad keemiatööstusele, voolikud, akumulaatorite isoleerplaadid, kaitseülikonnad ja muu kaitseriietus, telgid, vagunikatted, autokattematerjalid, kalastustarbed, köied, ujumisvõõd, purjed.

Majapidamississeseaded — mittepõlevad eesriided, seinakatted, dekoratsioonkangad, polsterkatted, moskiitovõrgud ja muu troopikavarustus.

Riietuseks trikootooted — eriline tervispesu reumahaigetele, spordidressid, suusaülikonnad, supelülikonnad, elastsed kangad.

Polüvinüülstaapelkiude kasutatakse segudes mitmesuguste looduslike ja keemiliste kiududega kangaste segakudumite valmistamiseks.

Polüakrüülnitriilkiud. Polüakrüülnitriilkiudude eriliselt head ja teiste kiudude poolt ületamatud omadused päikesekiirituse ning ilmastiku toime suhtes teevad temast eelisartikli majapidamises ja tehnikas rakendamiseks kõikjal, kus tuleb temast valmistatud tooteid välistingimustes kanda ja kasutada. Riietuse ja korteritarvete valmistamiseks (suurepärase sooja haardega, vähese määrduvusega ja kergesti puhastatav, kergesti kuivav), nagu spordiriietus, vihmamantlid, trikood, supelülikonnad, efektlõng moodsa mustri jaoks, troopikariietus, vihma- ja aiakattevarjude materjal, kardinad, ukse-aknakatted, lipud. Tööstuslikeks otstarveteks telgimaterjalid ja vagunikatted (kaasa arvatud ka purjeriide õmblusniidid), transportlindid põllumajandusele ja mäekaevandustele, autokattematerjalid, jahtide purjed, trükikodadele kangad, köievalmistamise tarbed, võrgud ja kalastustarbed, filterriided, igasugust liiki tehnilised kangad, näit. ka happekindlad ülikonnad.

Polüesterkiud. Polüesterkiudained omavad märkimisväärselt soodsaid füüsikalisi ja keemilisi omadusi, milliseid ühegi teise tekstiilkiudaine juures ei esine. Polüesterkiududest valmistatud valmistoodete erilised paremused selguvad suurepärastest tugevus- ja elastsusomadustest ühes kiire elastsuse taastumisega. Vähene venivus väikeste tõmbekoormuste puhul omab tähtsust nende töötlemisel. Väga hea vastupanu valguse, ilmastiku ja soojuse toimele (kuni 150° C), samuti ka hapete toimele. Väga hea vastupanu hõõrumisele, head elektriisolatsioonilised omadused, kõrgel temperatuuril püsivus ja kortsumiskindlus. Kiud omavad sooja haaret, on kergesti pestavad ja kiiresti kuivavad.

Polüesterkiudude ja nendest valmistatud toodete juures esinevad peamiste puudustena: tugev elektrostaatiline laadimine (soodustab ka kiiret määrdumist), kergesti määrduvus, eriti rasva ja õliga määrduvus. Kalduvus „pilling"-efekti andmiseks staapelkiud-toodete juures, sulamisaukude hädaoht kuuma esemega kokkupuutel.

Polüestersiide võib nagu teisigi tehissiide töödelda. Polüesterstaapelkiude võib ilma eriliste raskusteta töödelda puuvilla-, niinkiudude-, kammlõnga- ja šappeketrusmasinatel. Polüester-kammlõnga kangad on hämmastavalt villasarnased nii välise ilme kui ka haarde poolest, nad omavad head elastsust ja suurt vastupanu kortsumisele.

Kuju säilitamise eesmärgiks (püsivate voltide vältimiseks) on vajalik polüestersiidist kangast umbes 220°C juures termiliselt stabiliseerida enne värvimist või kõrgemal temperatuuril töötlemist. Sellega vähendatakse kortsumist märgkäsitlusel. Haruldaselt peeni polüestersiidist kangaid saadakse, kui neid kuumu-

tatakse naatriumhüdroksüüdi lahustes, kusjuures toimub ühtlane niidi kaalu vähenemine ja peenenemine, ilma et aine nõrgeneks.

Polüesterkiudude kasutusaladeks on: meeste särgid, sportsärgid, pluusid, aluspesu, meeste suveülikonnad, ujumisülikonnad, korsetid, tüllkardinad, moskiitovõrgud, aknaeesriided, ukse- ja aknakatted, madratsite katte- ja polsterained, telgid ja purjeriided, filtermaterjalid, ajamirihmad, erilised kiilrihmad, kõrgsurvetuletõrjevoolikud, tööstuslikud kudumid, õmblusniidid, kalastustarbed, purjed, prepareeritud elektriisolatsioonilindid.

Polüester-staapelkiudusid puhtal kujul kasutatakse sokkide, aluspesu ja kergete ülikonnariiete valmistamiseks, samuti ka segudes teiste kiududega nende kandmisomaduste parandamiseks.

Kopolümeer- või segapolümerisaatkiud. Kopolümeerkiudained on sellised sünteetilised kiudained, mis koosnevad näit. vinüülvõi vinülideenühendite segapolümerisaatidest või teistest.

Dainelstaapelkiud on valmistatud segapolümerisaadist, mis sisaldab 60% vinüülkloriidi ja 40% akrüülnitriili.

Seda kiudainet iseloomustavad kõrge vastupanuvõime keemilisele toimele, mittepõlevus, soodsad tehnoloogilised ja tarbimisomadused koos sooja ning villasarnase haardega. Teda kasutatakse järgmistel aladel: tehnilistel otstarvetel filtermaterjalina, keemiatööstuses tööriietusena (särgid, aluspesu, üleriided), isoleerkangastena, pesumajades pesukottidena, diafragmadena.

Majapidamises — tulekindlad eesriided, seinakattematerjalid, mööblikatted, vaibad, vooditekid (kergem ja pehmem kui vill, sealjuures pestav ja koikindel).

Riietuses — aluspesud, silmkoetooted, pulloverid, suplusülikonnad, lastepesu ja -riietus.

Segudes puuvillaga on tooted vähem kokkutõmbuvamad ja kortsumiskindlamad kui puuvill, samuti ka kergesti triigitavad (paremini kui dainel üksinda).

Koos viskoos- ja atsetaat-tsellvillaga tugevamad ning kandmiskindlamad kui esimesed puhtalt, kulumiskindlamad, ilma „pilling"-efektita. Segus lambavillaga omavad tooted parema kandmiskindluse ja pestavuse kui villast esemed.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Friedrich Asinger, Einführung in die Petrolchemie, Akademie-Verlag, Berlin (1959).
2. M. I. Astle, Petrochemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1959).
3. Г. Е. Биргер, В. А. Груздев, А. Н. Конкин, А. Б. Пакшвер. Химические волокна, Госхимиздат, Москва (1958).
4. Г. Е. Биргер, Химические волокна, № 1, 54 (1959).
5. Wolfgang Bobeth, Wolfgang Böhme, Jürgen Techel, Anorganische Textilfaserstoffe, VEB Verlag Technik, Berlin (1955).
6. H. Eevere, Tehnika ja Tootmine Nr. 4, 14—15 (1959).
7. Franz Fourné, Synthetische Fasern, Konradin-Verlag, Stuttgart (1953).
8. Н. П. Федоренко, Народнохозяйственное значение синтетических материалов. Издательство Знание, Москва (1959).
9. Norman G. Gaylord and Herman F. Mark, Linear and Stereoregular Addition Polymers, Interscience Publishers, Inc. New-York, Interscience Publishers Ltd. London (1959).
10. Р. Хилл, Волокна из синтетических полимеров, Издательство иностранной литературы, Москва (1957).
11. H. Hopf, A. Müller, F. Wenger, Die Polyamide, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg (1954).
12. Rudolf Jährling, Die Herstellung der Zellwolle und Kunstseide, Fachbuchverhandlung, Leipzig (1957).
13. Paul Karrer, Lehrbuch der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1954).
14. O. Kirret, Praktilisi juhiseid tekstiilkiudainete kvalitatiivseks määramiseks, Tehnika ja tootmine Nr. 7, 16—18 (1958).
    O. Kirret, dissertatsioon, Dresden (1940).
    Edasi:
    Klepzig's Textil-Zeitschrift: **43,** 968—975; **43,** 1032—1034; **43,** 1071—1074; **43,** 1091—1095 (1940).
    Tinctoria: **4,** 117—122 (1941); **5,** 163—171 (1941); 7229—238 (1941).
    Cellulosechemie **6,** 125—131 (1940).
15. Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, Гизлегпром, Москва (1956).
16. P. A. Koch, Synthetische Faserstoffe, Faserstoff-Tabellen 7. Ausgabe (1957).
    P. A. Koch, Polyamid-Faserstoffe I, Textil-Rundschau **12,** Heft 12 (1957).
    P. A. Koch, Faserstoff-Tabellen, Polyvinylchlorid-Faserstoffe, Textil-Rundschau **10,** 244—251 (1955).
    P. A. Koch, Faserstoff-Tabellen, (Calcium-) Alginatkunstseide, Textil-Rundschau **5,** 322—325 (1950).

P. A. Koch, Faserstoff-Tabellen, Polyacrylnitril-Faserstoffe, Textil-Rundschau **10**, 622—629 (1955).
P. A. Koch, Faserstoff-Tabellen, Polyester-Faserstoffe, Textil-Rundschau **12**, 131—138 (1957).
P. A. Koch, Faserstoff-Tabellen, Mischpolymerisat-Faserstoffe, Textil-Rundschau **10**, Heft 9 (1955).
P. A. Koch und M. Stratmann, Melliand Textilberichte **39**, Nr. 10, 1141—1145 (1958).
P. A. Koch und Erich Wagner, Textile Prüfungen, 7. erweiterte Auflage, Spohr-Verlag, Wuppertal-Elberfeld (1959).
P. A. Koch, Faserstoffe. Abschnitt 413 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Aufl. IV Band Technik, 1. Teil, S. 322—340, S. 358—360: Wasseraufnahme der Faserstoffe, Berlin/Göttingen/Heidelberg, Springer-Verlag (1955).
P. A. Koch und F. Dehnert, Revue Chem. Reinigung/Färberei, Baden-Baden H. 3 (1959).

17. Th. Lieser, Kurzes Lehrbuch der Cellulosechemie, Berlin-Nikolassee Gebrüder Borntraeger (1953).
18. Walther Lorenz, Abriss der Faserstoffchemie Fachbuchverhandlung GMBH, Leipzig (1953).
19. Bruno Luniak, Die Unterscheidung der Textilfasern, Verlag Leemann, Zürich (1949).
20. Matthews-Herbert R. Mauersberger, Textile Fibers, John Wiley & Sons Inc. New-York, Chapman & Hall, Limited, London (1954).
21. Б. В. Петухов, А. А. Конкин, Технология производства полиэфирного волокна лавсан, Химические волокна № 2, 11—16 (1959).
22. Hermann Rath, Lehrbuch der Textilchemie Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1952).
23. Л. Я. Побуль, А. С. Фомина, Известия Академии Наук Эстонской ССР. Серия технических и физико-математических наук, № 2, 190—198 (1957).
24. E. Rannak, Kiudained, nende pleegitamine ja värvimine, RK Teaduslik Kirjandus, Tartu (1947).
25. А. Роговин, Основы химии и технологии производства, Гизлегпром, Москва (1957).
26. А. Роговин, Химия и технология искусственных волокон, Сборник, Издательство иностранной литературы, Москва (1955).
27. И. Б. Сигал, Т. Н. Козиорова, А. Е. Лимановский, Э. Х. Пенская, Химические волокна № 2, 3—11 (1959).))
28. H. M. Ulrich, Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfaserstoffe, Wien Springer-Verlag (1954).
29. Л. Успенский, Советская торговля, № 9, 34—35 (1958).
30. Ю. В. Васильев, Известия Высших Учебных Заведений, Технология Текстильной Промышленности № 2 (9), 9—18 (1959).
31. W. Winkler, Melliand Textilberichte Nr. 5, 499—501 (1958).
32. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, Angewandte Chemie **67**, Nr. 19/20 (541—547) (1955).

SISUKORD

Saateks ... 3

Sissejuhatus ... 5

1. Keemiliste kiudainete tootmise areng ... 5
2. Kiudainete üldisi omadusi ... 12

I. Tselluloosikiud ... 17

1. Tselluloosi keemiast ... 17
2. Tselluloostehiskiud ... 24
   a) Viskoostehissiidid ja viskoostsellvillad ... 24
   b) Vaskoksüüdammoniaak-kiud ... 38
   c) Atsetaattehiskiud ... 46

II. Valktehiskiud ... 50

II a Alginaattehissiid ... 54

III. Anorgaanilised kiud ... 56

1. Asbestkiud ... 57
2. Klaaskiud ... 64
3. Räbu- ja kivimkiud ... 76
4. Metallkiud ... 79

IV. Sünteetilised kiud ... 84

1. Polüamiidkiud ... 84
2. Polüvinüülkloriidkiud ... 100
3. Polüakrüülnitriilkiud ... 111
4. Polüesterkiud ... 118
5. Mitmesugused teised kiud ... 126
   a) Polüetüleen- ja polüpropüleenkiud ... 126
   b) Kiudained fluorisisaldavatest polümeeridest ... 128
   c) Polüstürool ... 133
   d) Polüuretaankiud ... 134
   e) Polüvinüülalkoholkiud ... 135

V. Kiudainete kvalitatiivne analüüs ... 147

VI. Kiudainete segude kvantitatiivne keemiline analüüs ... 183

A. Põhilisi märkusi analüüsi teostamise kohta ... 183
B. Kahekomponendilise kiudaine segu analüüs ... 188
C. Kolme- või enamakomponendilise kiudainete segu analüüs ... 209

VII. Tehis- ja sünteetiliste kiudude kasutamine ... 217

Kasutatud kirjandus ... 229

Киррет, Оскар Георгиевич
ХИМИЧЕСКИЕ ТЕКСТИЛЬНО-ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ
На эстонском языке
Обложка Г. Пант
Эстонское Государственное Издательство
Таллин, Пярнуское шоссе, 10
*
Toimetaja H. Karik
Kunstiline toimetaja R. Tungla
Tehniline toimetaja O. Kasemets
Korrektorid L. Kukk ja M. Järvekülg
Ladumisele antud 21. X 1960. Trükkimisele antud 11. II 1961. Paber 60×90, 1/16. Trükipoognaid 14,5+3 lisa. Arvutuspoognaid 15,66. Trükiarv 2000. MB-00371. Tellimise nr. 1543. Trükikoda «Punane Täht», Tallinn, Pikk tänav 54/58.
Hind rbl. 1.—
3—13

TEKSTIILKIUDAINETE LAHUSTUVUS MITMESUGUSTES VALITUD LAHUSTITES

P. A. Kochi ja M. Stratmanni järgi

	Väävelhape konts.		Soolhape konts.		6-n soolhape	Lämmastikhape konts.		Kaaliumhüdroksiid 40%	Soodalahus 10%	Jää-äädikas		Sipelghape 98—100%		Atsetoon		Metüleenkloriid		Tetrakloorsüsinik		Kloroform		Bensool		Tolueol		Ksüleol		Monokloorbensool		o-dikloorbensool		Dioksaan		Dimetüülformamiid		Etüleendiamiinhüdraat		Etüülatsetaat		Fenool 80%		Tsükloheksanoon	
	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	külmalt	keevalt	keevalt	külmalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt	külmalt	keevalt
Looduslikud tselluloos-kiudained	+	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Keemilised tselluloos-kiudained	+	+	(+)	(+)	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+ V	—	—	—	—
Vill	—	+	—	—	—	V	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Looduslik siid ja tussaasiid	+	+	(+)	+	—	V	+	+	—	—	—	—	(+) L	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Keemilised valkkiudained	—	+	—	—	—	V	+		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Alginaat-tehissiid	+	+	—	(—)	—	—	(+) L	+	+	—	—	—	—	—	—	—	M K	—	—	(—)	(—)	—	—	—	—	—	—	—	M K	+	+	÷	+	(+)	+	(—)	((—)) L	+	+	(—)	+
2½-atsetaatkiudained	+	+	+	+	—	+	+	V	—	+	+	+	+	+	+	(—)	M K	—	—	(—)	(—)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(+)	+	((+))	+	—	(+)	—	—	+	+	—	—
Triatsetaatkiudained	+	+	(+)	+	—	+	+	V	—	(+)	+	(+)	+	((+))	((+))	+	+	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(+)	+	((+))	+	—	(+)	—	—	+	+	—	—
Polüamiid-kiudained: Polüamiid 6.6 (nailon, aniid)	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—
Polüamiid 6 (perlon, kapron)	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+	+	—	((—))
Segupolüamiid eftrelon	+	+	—	M K	—	M K	+	—	—	—	+	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+	+	—	+
Polüamiid 11 (rilsan)	+	+	—		—																																					
Polüesterkiudained (terüleen, dakron, lavsan)	+	+	—	—	—	—	M KL	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	(—)	—	+	—	((+))	—	—
Polüvinüülkloriid-kiudained: Rovüül, librovüül	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	((—))	((—))	(+)	+	—	—	—	(+)	—	(—) L	—	(—) L	—	((+)) L	—	+	(—)	+	—	+	+	+	—	(—)	—	—	(+)	+	—	—
Termovüül	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(—)	(—)	(—)	((+))	—	—	—	(—)	—	(—) L	—	(—) L	—	((+)) L	—	+	(—)	+	—	+	(+)	+	—	M K	+	+	—	((+))	((+))	+
PCU-kiud PeCe-kiud, kloriin (järelkloreerit. polüvinüülkloriid-kiud)	—	+	—	—	—	—	M K	—	—	—	M K	—	M K	+	+	+	+	—	—	+	+	—	(—) L	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	M K	—	—		
Polüvinülideenkloriid-kiud: saran	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(—)	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	—	—	(—)	—	—		
Polüakrüülnitriil-kiudained: dolan, dralon, orlon, PAN, redon	+	+	—	—	—	+	+	V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	M K	—	—	—		
Segupolümerisaatkiudained ja akrüülnitriil-kiudained alla 15% vinüülühendite lisanditega: akrilan	+	+	—	—	—	+	+	V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	M K	—	—	—		
tsefran	+	+	—	—	—	+	+	V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	M K	—	—	—		
X-51	(+)	+	—	—	—	(+)	+	VL	—	—	—	—	M K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	M K	—	—	—		
kreslan	+	+	—	—	—	+	+	V	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(+)	+	—	((—))	—	—	—	—		
dainel	((+))	+	—	—	—	—	M K	V	—	—	M K	—	M K	((+))	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	M K	—	M K	—	M K	—	+	—	M K	—	—	—	+	(+)	+
verel	+	+	—	—	—	—	((+)) L	V	—	—	—	—	((+)) L	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	M K M K	—	—	+	+	—	KV	M K	(+)	—	+		
Polüvinülideentsüaniid-kiud: darvan	+	+	—	—	—	+	+	(+)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	M K	—	—	—	+	—	+	—	—	—	—	—	
Polüvinüülatsetaal-kiudained: vinülon, kuralon, mewlon, Saksa PVA-kiud	+	+	+	+	+	—	+	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(—)	(—)	M ((+))	—	—	(M)	(M)		
Polüetüleen-niit: kurleen	—	M	—	(—)	—	—	M	M	M	—	M	—	M	—	—	—	—	—	+	—	—	—	+	—	+	—	+	—	+	—	±	—	M	—	M	—	M	—	(M)	—	M	—	M
Polütetrafluoretüleen-tehissiid: teflon	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Seletus: — Kiududega ei toimu nähtavat muutust
+ Kiud lahustuvad täielikult
M Kiududega toimub nähtav muutus (näit. K = tekib tombukene)
V Värvumine
L Lagunemine
(+) ja ((+)) Muutus on tühine, nõuab pikemat aega või toimub mittetäielikult

TEKSTIILKIUDAINETE KEEMILISE ANALUUSI SKEEM

M. Stratmanni järgi

Tabel 28

Jää-äädikas külmalt

lahustuv: $2^1/_2$-atsetaatkiudained (triatsetaatkiudained)

1. Etüleendiamiinhüdraat külmalt

või **2. Metüleenkloriid külmalt**

lahustuv: 1. $2^1/_2$-atsetaatkiudained; 2. triatsetaatkiudained

lahustumatu: triatsetaatkiudained; $2^1/_2$-atsetaatkiudained

lahustumatu: looduslikud ja keemilised tsellulooskiudained (triatsetaatkiudained), vill, siid, alginaat-tehissiid, keemilised valkkiudained, polüamiid-, polüvinüülkiudained, polüetüleenniit, kurleen, polütetrafluoretüleen, polüesterkiudained, teflon

Atsetoon külmalt

lahustuv: PeCe-kiud (triatsetaatkiudained) dainel (aeglaselt)

1. Metüleenkloriid külmalt

või 2. Fenool 80% külmalt

lahustuv: 1. triatsetaatkiudained PeCe-kiud; 2. triatsetaatkiudained

lahustumatu: dainelkiud; PeCe-kiud dainelkiud

lahustumatu: loodusl. ja keem. tsell. kiudained, vill, siid, alginaat-tehissiid, keemil. valkkiudained, polüamiidkiudained, polüesterkiudained, polüvinüülkiudained (välja arvatud PeCe, dainel), kurleen, teflon

6n-soolhape külmalt

lahustuv: nailon perlon, eftrelon polüvinüülatsetaalkiudained

Lahuse lahjend. veega

sade: nailon, perlon, eftrelon

Dimetüülformamiid keevalt

lahustuv: perlon eftrelon

lahustumatu: nailon

lahus jääb selgeks: polüvinüülatsetaalkiudained

Fenool 80% külmalt

lahustuv: rilsan

lahustumatu: polüesterkiudained, PCU-kiud, saran, kurleen

Fenool 80% keevalt

lahustuv: PCU-kiud (aeglaselt) polüesterkiudained saran (aeglaselt)

lahustumatu: kurleen

Väävelhape konts. külmalt

lahustuv: polüesterkiudained

lahustumatu: PCU-kiud, saran

Tsükloheksanoon külmalt

lahustuv: PCU-kiud

lahustumatu: saran

lahustumatu: looduslikud ja keemilised tsellul. kiudained (triatsetaatkiudained), vill, siid alginaat-tehissiid, keemilised valkkiudained, rilsan, polüester-, polüvinüülkiudained (välja arvatud polüvinüülatsetaalkiudained, dainel), kurleen, teflon

Metüleenkloriid keevalt

lahustuv: polüvinüülkloriid- ja triatsetaatkiudained

Väävelhape konts. külmalt

lahustuv: triatsetaatkiudained

lahustumatu: polüvinüülkloriidkiudained

lahustumatu: looduslikud ja keemilised tsellul. kiudained, vill, siid, alginaattehissiid, keemilised valkkiudained, rilsan, polüesteekiudained, PCU-kiud, saran, tsefran, akrilan, X-51, kreslan (dainel), kurleen polüakrüülnitriilkiudained, verel, darvan, teflon, polüvinüülatsetaalkiudained

o-dikloorbensool keevalt

lahustuv: rilsan saran kurleen PCU-kiud polüesterkiudained

sulatismügarik: (darvan) (dainel) (verel) (kiustruktuuriga)

lahustumatu: loodusl. ja keemil. tsellul. kiudained, vill, siid, alginaat-tehissiid, keemil. valkkiudained, polüakrüülnitriilkiudained, akrilan, tsefran, X-51, (polüvinüülatsetaalkiudained), teflon, (dainel), (verel) darvan

Atsetoon keevalt

lahustuv: dainel verel

lahustumatu: darvan

Atsetoon keevalt

lahustuv: dainel verel

lahustumatu: darvan kreslan

1. Sipelghape konts. keevalt

lahustuv: kreslan

lahustumatu: darvan

või 2. KOH 40% keevalt

lahustuv: darvan

lahustumatu: kreslan

Etüleendiamiinhüdraat keevalt

sulatismügarik ilma kiustruktuurita dainel sulatismügarik kiustruktuuriga ja punakaspruuni värvusega verel

Dimetüülformamiid külmalt

lahustuv: darvan verel dainel kreslan

Dimetüülformamiid keevalt

lahustuv: polüakrüülnitriilkiudained akrilan, tsefran

Väävelhape konts. külmalt

lahustuv: loodusl. ja keem. tsell.-kiudained, siid, alginaat-tehissiid, polüvinüülatsetaalkiud, segupolümerisaat X-51

Soodalahus 10% keevalt

lahustuv: alginaat-tehissiid

lahustumatu: loodusl. ja keemil. tsell.-kiudained, siid, polüvinüülatsetaalkiudained, segupolümerisaatkiudained X-51

Sipelghape konts. külmalt

lahustuv: polüvinüülatsetaalkiudained (osalt aeglaselt)

lahustumatu: loodusl. ja keemil. tsell.-kiudained, siid, X-51

Lämmastikhape konts. külmalt

lahustuv: segupolümerisaatkiud X-51

lahustumatu: loodusl. ja keemil. tsell.-kiudained, siid

eraldamine mikroskoopiliselt

lahustumatu: vill, keemil. valkkiudained, teflon

Etüleendiamiinhüdraat keevalt

lahustuv: vill

lahustumatu: keemil. valkkiudained, teflon

Väävelhape konts. keevalt

lahustuv: keemil. valkkiudained

lahustumatu: teflon

lahustumatu: loodusl. ja keemil. tsell.-kiudained, vill, siid, alginaat-tehissiid, keemil. valkkiudained, X-51, (polüvinüülatsetaalkiudained), teflon, polüakrüülnitriilkiudained, akrilan, tsefran

Vajalikud reaktiivid:

1. Väävelhape konts.
2. 6n-soolhape (konts. soolhape)
3. Lämmastikhape konts.
4. Soodalahus 10%
5. Jää-äädikas
6. Sipelghape konts.
7. Atsetoon
8. Metüleenkloriid
9. o-dikloorbensool
10. Dimetüülformamiid
11. Etüleendiamiinhüdraat
12. Fenool 80%
13. Tsükloheksanoon
14. KOH 40%

TEKSTIILKIUDAINED

Tabel 1

Looduslikud kiudained

Taimsed kiudained (Tselluloos)

Puuvill
Kapok
Akon

Lina
Kanep
Ramii
Džuut
Kõrvenõges
Kendir
Kenaf

Yucca kiud
Manilakanep
Sisalkanep
Uusmeremaalina
Mauritiuskanep
Kookoskiud

Loomsed kiudained (Valk)

Lambavill
Mohairvill
Kašmirvill
Tiibetivill
Kaamelikarv
Angora vill
Jõhvid
Inimjuuks

Looduslik siid
Metsikud siidid

Anorgaanilised kiud

Asbest
Basaltkiud

Keemilised kiudained

Looduslikest polümeeridest

Tselluloosi baasil (puit, linter)

Viskoos — tsellvill; tehissiid

Vask-oksüüd-ammoniaak — tehissiid; tsellvill

Atsetaat — tehissiid; tsellvill

Algiin

Alginaatkiud

Valkude baasil

Taimsed valgud
Sojaoa-kiud
Maapähkli-kiud
Maisi-kiud

Loomsed valgud
Kaseiin-kiud
Kalavalk

Anorgaanilised kiud

Kivim
Räbu
(šlakk)
Klaas

Sünteetilised polümeerid

(Süsi, lubi, lämmastik, vesi)

Kautšuk

kumminiit

Anorgaanilised kiud

(mitte-polümeerid)
Metallkiud

Polükondensatsioon

Polüamiid

Nailon 66
Rilsan
Aniid

Polüester

Terüleen
Dakron
Lavsan

Polümerisatsioon

Polüamiid

Perlon
Kapron
Nailon 6

Polüakrüülnitriil

Orlon
Volkrüloon
Redon
Nitron

Polüvinüülkloriid

PeCe
P C U
Rovüül
Kloriin

Polüvinüülalkohol

Vinüloon

Kopolümeerid (segapolümerisaat)

Vinjon
Saran
PeCe 120

Polüstürool

Stürofleks

Polüetüleen

Polüpropüleen

Polütetrafluoretüleen

Teflon

Polüaditsioon

Polüuretaan

Perlon U
Dorlon

Rbl. 1.—

A
23620
63 88948

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00638894 8