

ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО ВИДОВЕ ПОЛИМЕРИ С ПРИЛОЖЕНИЕ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО - ЕСТЕСТВЕНИ ПОЛИМЕРИ ЕСТЕСТВЕНИ ПОЛИМЕРИ НА РАСТИТЕЛНА ОСНОВА. ЦЕЛУЛОЗА

Дарина Желева

Химикотехнологичен и Металургичен Университет, катедра Текстил и кожи,
бул. Кл. Охридски 8, 1756 София, България
e-mail: jelevad@uctm.edu

РЕЗЮМЕ

За използването на полимери като материали в текстилното, кожарското и обувното производство е от изключително значение познаването на тяхната структура, строежа и свойствата; основните процеси на синтез на полимери. Влакна и други изделия от полимери се различават по своите механични свойства, които зависят от размерите, гъвкавостта, формата, строежа и характера на взаимното разположение на макромолекулите, така също и от температурата.

Полимерите са изградени от огромни по размери макромолекули, състоящи се от голям брой атоми, свързани по между си с химични връзки и подредени в една структура, състояща се от многократно повтарящи се основни звена, наречени мономерни звена. Полимерите се делят на две основни групи: естествени (целулоза, белтъци, естествен каучук и др.) и синтетични (каучуци, пластмаси и синтетични влакна: полиестерни, полиамидни, полиуретанови и др.). Синтезирането на всеки полимер преминава през 2 етапа: получаване на мономера и превръщането му в полимер. За протичане на реакциите е необходимо молекулата на мономера да съдържа сложни връзки, неустойчиви пръстени или реакционноспособни групи. Описани са основните методи на синтез на полимери: полимеризация: радикалова и йонна, поликондензация, полиприсъединяване, йонно-координационна полимеризация, полимеризация с отваряне на пръстена.

POLYMERS IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION TYPES OF POLYMERS WITH APPLICATION IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION - NATURAL POLYMERS. NATURAL PLANT - BASED POLYMERS. CELLULOSE

Darina Zheleva

University of Chemical Technology and Metallurgy, Department of Textiles and Leather,
Kl. Ohridski Blvd. 8, 1756 Sofia, Bulgaria
e-mail: jelevad@uctm.edu

ABSTRACT

The application of polymers as materials in textile, leather and footwear industry it is extremely important to know their structure and properties; the main processes of polymer synthesis. Fibres and other polymer products differ in their mechanical properties, which depend on the size, flexibility, shape, structure and conformation of macromolecules, as well as temperature.

Polymers are made up of huge macromolecules, consisting of a large number of atoms connected by chemical bonds and arranged in a structure consisting of repeating basic units called monomer units. Polymers are divided into two main groups: natural (cellulose, proteins, natural rubber, etc.) and synthetic (rubbers, plastics and synthetic fibres: polyester, polyamide, polyurethane, etc.). The synthesis of each polymer goes through 2 stages: preparation of the monomer and its conversion into a polymer. For the reactions to take place, the monomer molecule must contain complex bonds, unstable rings or reactive groups. The main methods of polymer synthesis are described: polymerization: radical and ionic; polycondensation; polyaddition, ion-coordination polymerization; polymerization with ring opening.

Част III

Видове полимери с приложение в текстилното, кожарското и обувното производство

В зависимост от произхода, начина на производство и химичния състав полимерите се разделят на две големи групи - **естествени (природни)** и **химични**. **Естествените** се делят на: **растителни** (целулоза, естествен каучук и др.) и **животински** (колаген, кератин и др.), а **химичните** на: **изкуствени** (вискоза и др.) и **синтетични** (полиетилен, полиестери, ПАН, синтетични каучуци и др.).

Естествени полимери

Естествени полимери на растителна основа. Целулоза

I. Целулоза - биосинтез, структура и свойства

Най-широко приложение в текстилното, кожарското и обувното производство целулозата намира под формата на текстилни влакна.

Основното вещество, определящо практическата стойност на памучните и ликовите влакна е **целулозата**. Тя определя технологич-

ните (здравина, разтегливост, багрилна способност и др.), а също така и експлоатационни (хигиенните) свойства на текстилните материали от тези влакна.

Растителните влакна се образуват в семната, в стеблата, листата и плодовете на някои растения. Те се групират на семенни, ликови и плодови. Към семенните влакна се причисляват памучните влакна. Ликовите влакна от своя страна биват стебленни и листни в зависимост от това, в коя част на растението се намира ликовата тъкан, от която се получават влакната. Стеблените влакна се разделят на тънки (лен, рамия) и груби (коноп, юта, кенаф и др.). От листните влакна най-голямо значение имат манилата и сизалът.

Памучното влакно се добива от влакнодайната култура памук, като в състава му над 95% е целулозата, която е високомолекулно съединение. Памукът има нишковидна структура, а нишките са подредени успоредно, като между тях действат здрави водородни връзки. Тези връзки са причина за високата здравина на целулозните влакна.

Освен целулоза в естествените влакна се съдържат и други вещества (восъкоподобни, азотсъдържащи, минерални, пектинови вещества, пигменти, захари, киселини и др.), също и механични примеси.

Целулозата е полизахарид (природен полимер), изграден от глюкозни остатъци и е съставна част на клетъчните стени на растенията. С най-голямо съдържание е в памука (95-98 %) и дървесината (40-60%). Тя е основен компонент, изграждащ структурата на естествените влакна: лен, памук и коноп.

Памучните влакна са били известни в Азия още преди повече от 5000 години. Памучните влакна се получават чрез откъсване от семенната кутийка на растението памук, която съдържа 15-25 семена, всяка от които е покрита с 10000 - 15000 влакна. Тяхната маса при висококачествените сортове е 3-8 g.

1. Биосинтез на целулоза

Синтезът на целулозата е пряко свързан с

процеса фотосинтеза при растенията. Фотосинтезата протича в присъствие на кислород, вода, соли, светлина и хлорофил. В същинската биосинтеза най-важни предшественици на целулозата са захарните нуклеотиди: уридин-фосфатглюкоза и гуанидинфосфатглюкоза. Нуклеотидите са съставени от остатъци от: азотна база, въглехидрат и фосфорна киселина. Образуването на молекулите на целулозата е резултат от донорно-акцепторен процес, където донори са нуклеотидите, които освобождават глюкозидни групировки, а акцептори са налични и формиращи се олигозахариди. Условие за биосинтез е присъствието на ензимна система на всички етапи от процеса. Образуването на целулоза включва два етапа:

➤ Бавен процес - формира се малко количество (9-10%) полидисперсна целулоза със средна молекулна маса 2000-6000;

➤ Бърз процес - формира се основното количество почти монодисперсна целулоза със средна молекулна маса 2000000. На този етап целулозата се образува по матричен механизъм и е структурно контролируем процес, като матрицата определя и размерите и подреждането на макромолекулите.

Растителната материя (целулоза, хемицелулози, лигнин) се формира като единен комплексен продукт, който се характеризира с това, че:

- Един и същ градивен материал (глюкозата) участва във формирането на отделните химични компоненти;

- Растителната материя е съчетание от отделните химични компоненти и притежава собствена физична и анатомична структура;

- Биосинтезата на всички компоненти започва с фотосинтеза, следва формиране на предшественици и накрая полимерни молекули в клетъчната стена;

- Всички компоненти се образуват едновременно със скорост непозволяваща редуването им, а получаване на единен комплексен продукт.

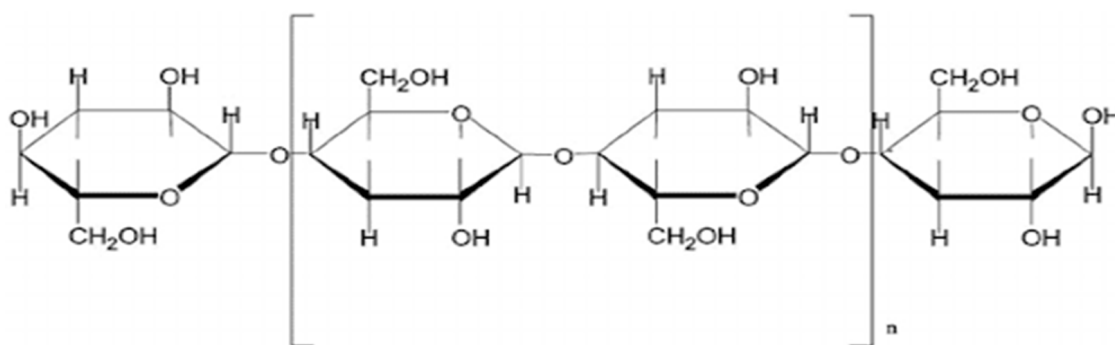
2. Структура на целулозата

Основен градивен елемент на всички растителни клетки е целулозата.

Емпиричната формула на целулозата ($C_6H_{10}O_5$)_n е дадена от Е. Фишер. Тя илюстрира химичната същност на елементарните звена в макромолекулата ѝ, които имат молекулна маса 162 и елементарен състав: $C = 44.4\%$, $O = 49.4\%$ и $H = 6.2\%$.

Установено е чрез кристалографски изслед-

вания, че целулозата е линеен полимер, елементарните звена в макромолекулата на който са изградени от анхидриди на d-глюкопираноза, свързани по между си с 1-4-β-глюкозидна връзка и обърнати един спрямо друг на 180°, образувайки целобиозен остатък, който е многократно повтарящото се мономерно звено в целулозната макромолекула. Елементарните звена представляват пръстенни шестчленни цикли с кислороден мост между тях.



С трите си хидроксилни групи целулозата се причислява към поливалентните алкохоли с всички характерни за тях свойства. Трите OH -групи са с различна реакционна способност, като OH -групите при втори и трети въглероден атом са вторични, а при шести - са първични. Вторичните OH -групи са с по-силно изразени киселинни свойства. Има наличие на много вътрешно- и междумолекулни връзки, както и Ван-дер-Ваалсови сили на взаимодействие. Наличието на водородни връзки в целулозата определя нейни свойства като: хигроскопичност, разтворимост, реакционна способност, механични свойства и др.

Съгласно данните от конформационния анализ за да се намалят вътрешните напрежения в шестчленния пръстен, α-глюкопиранозните звена в макромолекулата на целулозата могат да приемат две конформационни състояния: "стол" и "вана".

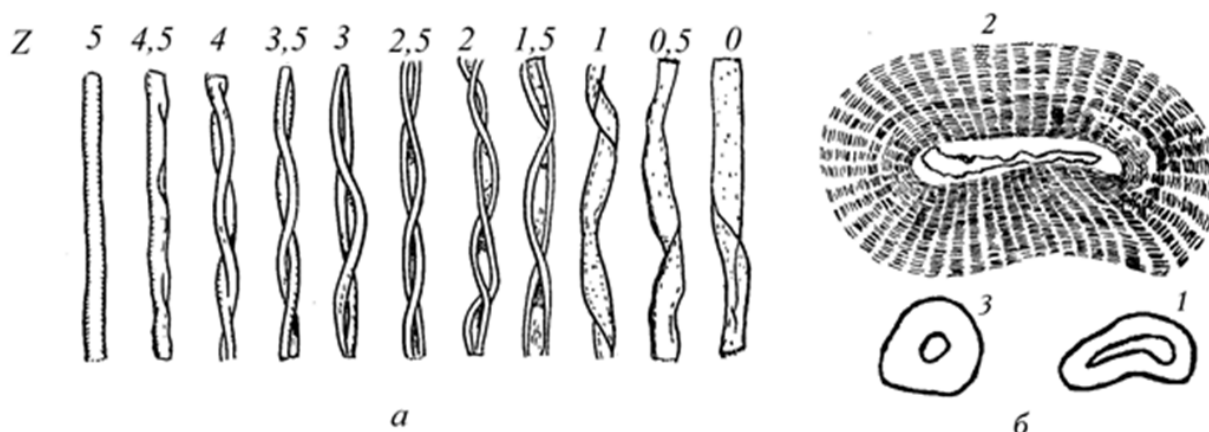
Целулозата е безцветно вещество с влакнеста структура. Целулозната молекула съществува във вид на по-големи структурни елементи. В кристалните области първичен елемент на

надмолекулната структура е елементарната кристалографска клетка. Определен брой клетки образуват втория елемент - кристалитите. При съединяване на кристалитите с аморфните участъци възникват структурни елементи с по-големи размери, които съответстват на различни структурни нива на клетката на влакното. Последователно разположените кристални и аморфни участъци образуват структурен елемент, наречен елементарна фибрила. Тя се дефинира още като обединение на по-голям или по-малък брой успоредно разположени верижни молекули, чиято степен на подреденост се изменя периодически. Следващите по размер елементи на надмолекулната структура са микрофибрилите. Те представляват обединение на няколко елементарни фибрили. За микрофибрилата е характерно редуване на кристални и аморфни участъци. Микрофибрилите се съединяват в снопчета до макрофибрили. Макрофибрилите от своя страна се съединяват в "ламели" и така образуват слоестата структура на целулозата, а те от своя страна изграждат клетъчната стена.

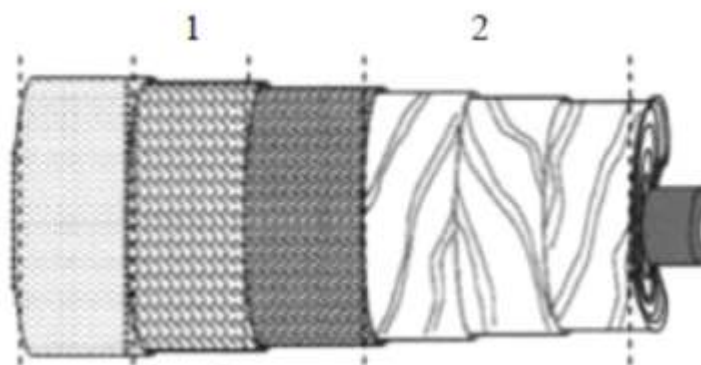
2.1. Структура на памучните влакна

За субмикроскопичната структура на целулозата е характерна значителна анизотропия. Гледано под микроскоп памучното влакно има сплескана лентовидна форма с усуквания в различна посока. Върху извивките на влакната оказват влияние силно изтеглените и ориентирани фибрили. При зреенето на влакната мрежи от тях преминават от един концентричен слой в друг, като оказват армиращо действие.

Памучните влакна имат клетъчен строеж. Елементарното памучно влакно представлява силно разраснала се, удължена растителна клетка с вретенообразна форма, с много тънки стени (*Фигура 18а*). Единият край на памучното влакно е затворен, а другият, с който влакното е било прикрепено към семенната кутийка, е отворен (*Фигура 18б*). Памучните влакна са нееднородни. Те притежават слоест строеж (*Фигура 19*).



Фигура 18 Структура на памучно влакно: а) надлъжен и б) напречен срез



Фигура 19 Строеж на памучно влакно: 1) първична стена 2) вторична стена

От *Фигура 19* се вижда, че се различават 2 слоя - първичен или първична стена и вторичен или вторична стена. Първичният слой е много тънък от $0.5 \div 1.0 \mu\text{m}$. Състои се предимно от целулоза, макромолекулите и надмолекулните образувания на който са разположени хаотично спрямо оста на влакната. Пространствата между отделните надмолекулни целулозни образувания са запълнени предимно с

пектинови и восъкоподобни вещества. Под действие на вода и водни разтвори на химични реагенти той има способността да набъбва във всички направления.

Вторичният слой с дебелина от $6.0 \div 8.0 \mu\text{m}$, съдържа до 95% целулоза и представлява основната маса на памучните влакна. От своя страна той се състои от три слоя, разположени концентрично един спрямо друг и спрямо оста

на влакната. Ето защо набъбването на целулозата във вторичната стена става предимно перпендикулярно спрямо оста на влакната.

Освен това памучните влакна притежават и вътрешен канал, нар. кутикула, големината на който зависи от зрелостта на влакната. В него се съдържат азотсъдържащите (белтъчни) вещества във вид на сух, зърнест остатък от протоплазма. Каналът на влакната и неговата големина имат голямо значение за нормалното протичане на облагородителните процеси в текстилното производство.

Освен целулоза в памучните и ленените влакна се съдържат и други вещества, представени в **Таблица 1**.

Таблица 1

Химичен състав на памучни и ленени влакна

Компоненти, %	Памучни влакна	Ленени влакна
Целулоза	94.5 - 96	75 - 80
Восъкоподобни вещества	0.5 - 0.6	2.7
Пектин	0.9 - 1.2	2.9 - 3.2
Белтъчни вещества	1.2 - 1.3	1.9 - 2.1
Пепел	1.2	1.3
Органични киселини	0.8	
Захари	0.3	4.9 - 11.9
Лигнин	-	3 - 3.8
Други вещества	0.9	

Една от важните характеристики на памучните влакна е тяхната дължина. В зависимост от дължината памука се разделя на: късовлакнест (24-25 mm), средно- (25÷34mm) и дълговлакнест (34-35mm).

2.2. Структура на ликови влакна

Ликовите влакна биват стебленни, листвени и плодови. Те се подразделят на:

- тънки стебленни влакна - лен и рамия;
- груби стебленни - коноп, юта, кенаф и др.;
- твърди листвени - манила и сезал;
- плодови влакна - влакното койр, което се

получава от външната обвивка на кокосовия орех.

Най-голямо приложение в текстилното производство намират ленените влакна.

Единичното ленено влакно, както и другите ликови влакна имат също слоеста структура. Състои се от лумен (протоплазма); третична стена; вторична стена с три слоя - съдържанието на целулоза е 100%; първична стена и ламела (най-външната част, състояща се от пектин, който свързва единичните влакна в снопчета). Различният наклон на фибрилите във всеки от слоевете е причина за високата здравина и ниска разтегливост на ленените влакна.

Техническите влакна на ютата имат значителна дължина и сравнително лесно се разделят на елементарни, независимо че съдържат значително количество лигнин.

3. Химични и физикохимични свойства на целулозата

Целулозата е природно високомолекулно съединение. Целулозата се отнася към хомополимерите, т.е. тя е хомополизахарид. Молекулата на целулозата е линейна (полизахаридните вериги имат линейна структура).

Целулозната молекула съдържа по 3 хидроксилни групи на всеки глюкозен остатък: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. В зависимост от условията могат да се естерифицират различен брой хидроксилни групи. Хидроксилните групи на отделните монозахаридни остатъци са насочени в различни посоки и подобно на водните молекули образуват водородни връзки помежду си. Чрез водородните връзки отделните вериги образуват нишки, които се групират в снопчета. Формирането на такава нишковидна структура, поддържана от многобройни водородни връзки е причина за изключителната здравина на целулозните влакна. Хидроксилните групи пропускат водата и разтворените в нея съединения. Така, предпазвайки клетките от механични повреди, целулозните обвивки не пречат на снабдяването им с хранителни вещества.

Поради водородните връзки между целулозните макромолекули, целулозата е неразтворима във вода и в повечето органични разтворители. Тя се разтваря добре в Швайцеров реактив - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (амонячен разтвор на меден дихидроксид), поради това че се получава разтворимо комплексно съединение. Разтваря се още в концентрирана солна киселина, в силно кисели разтвори на цинков и калаен дихлорид. При хидролиза на целулоза се получава глюкоза за производство на етилов алкохол. Хидролизата на целулозата може да протече и ензимно под действието на ензима целулаза, който я разгражда до дизахарида целобиоза. Хидролизата на целулозата има голямо значение за получаване на глюкоза от дървесни отпадъци. При нагриване целулозата се овъглява без да се стапя. Запалена тя гори.

Целулозата се характеризира с висока реакционна способност, което се дължи на наличието на хидроксилни групи, тяхното разположение, наличието на 4- β -глюкозидна връзка, 1-5 кислородния мост, алдехидната група скрита в полуацетална форма и др.

На целулозата са присъщи два типа реакции - реакции на хидроксилните групи и деструкция на целулозата.

При реакциите, свързани с хидроксилните групи се получават производни на целулозата, като естери, етери, в резултат на което се променя съставът на функционалната група и нейните свойства.

Деструкцията е свързана с разкъсване на междумолекулните връзки и връзките в елементарните звена на полимерната верига под влияние на механично, термично, хидролизирало въздействие, под действие на окислителни, редуктори и др.

3.1. Действие на киселини

Наличието на 1,4- β -глюкозидна връзка в макромолекулата на целулозата обуславя чувствителността ѝ към действието на киселини. Разредените разтвори на сярна и солна киселина при 15-25°C не предизвикват забележими промени в целулозата, по-слабо е

действието на фосфорната, а най-слабо на мравчената и оцетната киселина. При по-високи температури обаче, протича хидролиза на целулозата, съпроводени с разкъсването на глюкозидната връзка. Полученият продукт при хидролизата на целулозата се нарича хидроцелулоза. При пълна хидролиза на целулозата, която протича при обработването ѝ със солна или сярна киселина при 100°C няколко часа се образува глюкоза:



3.2. Действие на основи

Целулозата при стайна температура е устойчива на действието на разредени разтвори на основи. Това се дължи на високата стабилност на 1,4- β -глюкозидната връзка в алкална среда. Обработването на целулозата с концентриран разтвор на NaOH при стайна температура води до промяна на свойствата ѝ. В резултат на протичането на физикохимични и химични процеси се образува алкалицелулоза, съставът на която зависи от условията на обработката. Алкалицелулозата е нестабилно съединение и под действието на вода лесно се хидролизира, премивайки в хидратна целулоза (Целулоза тип II), която се различава по своите свойства от природната целулоза.

При обработване с течен амоняк при -20 и -30°C, целулозата силно набъбва и се образуват две структурни модификации на амониева целулоза I и II. При изпарението на амоняка се образува целулоза III.

Алкалната обработка води до значителни изменения в структурата на влакната.

3.3. Действие на окислителни

Целулозата по принцип е чувствителна на окислителни, особено при висока температура и в алкална среда. Окислението е съпроводено с изменения на функционалния ѝ състав и следователно изменения във физикомеханичните свойства на целулозата и влакната. При окислението на целулозата се образува оксигелулоза.

Нещо повече, при окисление на целулозата с различни оксидители (например, перйодна киселина, оловен тетрацетат и др.) протича едновременно окисление на първичните и вторичните хидроксилни групи, с образуването на карбонилни и карбоксилни групи, а също така и с разкъсването на 1,4-β-глюкозидната връзка и други процеси, което води до понижаване на механичните показатели на целулозата, а оттам и на влакната. При пълното окисление на целулозата протича следният процес:



3.4. Действие на вода

Високото съдържание на силно полярни хидроксилни групи, способни да привличат диполните молекули на водата, обуславя способността на целулозните влакна да сорбират голямо количество вода. От целулозните влакна памучните влакна и рамията се характеризират с най-висока сорбционна способност.

Въпреки високото съдържание на хидроксилни групи, целулозата не се разтваря във вода, тъй като хидроксилните групи са свързани с водородни и Ван-дер-Ваалсови връзки. Въпреки това, при потапяне във вода целулозните влакна силно набъбват, при което напречното сечение на влакната се увеличава до 45-50%, а дължината с 1% и се увеличата и порьозността им. При омокряне здравината на памучните влакна се повишава 15-20%.

3.5. Действие на соли и разтваряне на целулозата

Установено е, че под действие на концентрирани разтвори на соли, като *LiI*, *LiCNS*, *KCNS* и др., целулозата има свойството силно да набъбва и да преминава в разтвор. Много от солите разтварят целулозата при повишена температура, което е съпроводено и с нейната деструкция.

Към разтворители на целулозата най-често се използват комплексни съединения на медта, кадмия и др. с амоняк или амини. Тези

съединения се свързват с хидроксилните групи на целулозата и образуват нови комплексни съединения.

Целулозата не се разтваря в органични разтворители: алкохол, етер, бензен и др.

При допир с вода или водни разтвори на електролити повърхността на целулозата и влакната се зарежда отрицателно.

3.6. Термостабилност на целулозата

При загряване до температура 100°C не деструктира целулозата, а губи хигроскопичната си влага. В температурния интервал 120-180°C целулозата променя цвета, понижава сорбционната си способност и физикохимичните си свойства. При температура 220-240°C настъпват химически изменения, свързани с намаляване на молекулната маса. Над 250°C се забелязва дехидратиране на целулозните макромолекули. Над 300°C протичат деструкционни и пиролизни процеси. Термичната деструкция практически завършва при 450°C.

3.7. Фотодеструкция на целулозата

Фотодеструкцията на целулозните влакна протича при едновременното действие върху влакната на светлина, влага, кислород и др. Протичат процеси на фотолиза, фотоокисление, фотохидролиза на целулозните влакна. Фотодеструкцията е съпроводена с изменения във функционалния състав на целулозата в резултат на окислението на първичните и вторичните хидроксилни групи до карбонилни и карбоксилни групи.

3.8. Действие на микроорганизми

Целулозата и целулозните влакна са неустойчиви на действието на микроорганизми, тъй като те атакуват целулозата чрез отделяне на ензимен комплекс целулаза. Деструкционните процеси включват отделяне и разрушаване на фибрилите, хидролиза на целулозните макромолекули с разкъсване на глюкозидната връзка.

От химична гледна точка микробиологичната деструкция на целулозата и целулозните

влакна е биохидролизен процес: целулозата под действието на ензима *целулаза* се превръща в целобиоза, която пък се атакува от ензима *целобиаза* и се превръща в глюкоза.

Микробиалната деструкция на целулозата води до промяна на багрилната способност на влакната, понижава здравината на текстилните материали и др.

3.9. Пожълтяване на целулозата

При дълготрайно складиране на избелена целулоза и избелени целулозни влакна пожълтяват. Едно от обясненията, е че в целулозата при тези условия става образуване на карбохилни групи, както и наличието на восъкоподобните вещества.

4. Физични свойства на целулозата

Целулозата изпълнява опорна функция в растителните клетки. Безцветна е и химически устойчива. Много ценни свойства на целулозата са нейната хигроскопичност и способността ѝ да регулира топлината на тялото. Именно поради тези причини се използва за производството на различни дрехи.

Памучните влакна имат бял или кремав до матов цвят. Характерно за тези влакна е свойството анизотропия. Лесно се запалват, горят с буен пламък с мирис на изгорена хартия.

Здравината на памучните влакна не е особено висока от 3.5÷6 cN. Специфичната здравина до скъсване е 20÷50 cN/tex, а разтегливост 6-10%. За памучните влакна са характерни ниски стойности на еластичната и високи стойности на пластичната деформация. Този факт обяснява склонността на памучните материали към мачкане. Памучните влакна имат сравнително ниска устойчивост на многократно огъване в сравнение с другите естествени влакна.

При нормални условия (относителна влажност 65% и температура 20°C) влагосъдържанието на памука е 7-9.5%, а при влажност 95% то се повишава до 14-18%. Водопоглещателната способност на памучните влакна е 42-53%.

Склонността към наелектризиране е малка, което влияе благоприятно върху процесите на преработка.

Под действие на концентрирани разтвори на натриева основа памучните влакна набъбват, нараства здравината, повишава се лъскавината и багрилната способност. Този процес обикновено е свързан с опъване на влакната и се нарича мерсеризация.

Ленените влакна имат жълтобял до сребристозелен цвят. Лененти влакна са много здрави, специфичната им здравина е от 30÷55 cN/tex. Здравината на техническите влакна в мокро състояние нараства с 5 до 20%. Възпламеняват се бързо и изгарят без да се топят.

Ленените влакна имат висока устойчивост на светлина и атмосферни влияния. Определен техен недостатък е високата склонност към мачкане. Той може частично да бъде избегнат чрез смесване с други влакна или чрез подходяща априетурна обработка.

Пилингообразуването при ленените влакна е минимално. Имат малка склонност към наелектризиране. Багрят се трудно. Те имат висока въздухопропускливост и сорбционна способност, което прави дрехите много приятни за носене особено в топлите дни. По-малко устойчиви са на хидротермични въздействия и са с по-голяма хигроскопичност. При нормална влажност на въздуха поемат 8-10% влага, а при влажност 95% съдържанието на влага достига до 20%. Имат повишена топлопроводност.

Конопените влакна имат белезникав до сребристосив цвят, характеризират се с висока здравина и ниска разтегливост. Силно хигроскопични са, влажността им при нормални условия е 12%. Устойчиви са на влага и гниене.

Сизалът е с добра износоустойчивост и еластичност, бавно се замърсява и е антистатичен.

II. Преработка и приложение на целулозата в текстилното, кожарското и обувното производство

1. Преработка на памучни влакна

Преработката на памука включва обирването на памука заедно със семената и в този вид се нарича суров (неомаганен) памук. Обираният памук се суши, очиства се от примеси и се подлага на маганене, т.е. отделяне на влакната от семената. Линтерът (мъхът) се отдела от семената.

Преждата е полуфабрикат за изработване на тъкани, конци и други текстилни материали. Изработва се чрез предене на влакна с ограничена дължина. Такива влакна са памук, вълна, шапелни химични влакна и др. Качеството на преждата зависи от здравината на влакната и от силата на триене между тях. Ето защо процесът на предене се състои в разделяне на влакната, тяхното ориентирани и следващо усукване. Влакната се подлагат на скробване (обработка с нишесте, антистатистици, омекотители) за повишаване на здравината и устойчивостта им.

Изработването на **тъканите** става чрез преплитане на две системи нишки - по дължина, наречени основа, и по широчина, наречени вътък. Тъкането се извършва на станове, при което нишките на вътъка се преплитат между тези на основата по определен начин. Получават се различни видове сплитки (лито, кепър, рипс, панама и др.). Тъканите (платовете), които излизат от тъкачните станове, се наричат сурови. Те се дообработват за получаване на необходимите свойства за употреба.

Чрез дообработващите операции се отстраняват някои от недостатъците по тъканите, подобрява се външният им вид, повишава се тяхната устойчивост на различни въздействия и др. Естеството на обработка е в зависимост от вида на текстилния материал, от предназначението на платовете, от сплитката и др. Най-често прилаганите апретурни обработки са следните:

- *търлене* - отстраняват се стърчащите малки влакна по повърхността на платовете;
- *обезкробване* - премахват се използваните скробващи вещества за придаване на мекота и хидрофилност с помощта на киселини, окислители (H_2O_2), ензими и др;

- *изваряване* - тъканта се освобождава от восъци, протеини и др.;

- *избелване*;

- *кардиране* - развласяване на повърхността на плата;

- *мерсеризиране* - облагородяване на памучните тъкани чрез обработка с разтвор на натриева основа;

- *багрене*;

- *печатане* - едноцветно или многоцветно;

- *тепане* - увеличава се плътността на тъканите и др.

Готовите тъкани се подлагат и на т.нар. *специална дообработка*, след която те получават някои специфични свойства, като немачкаемост, огнеустойчивост, устойчивост на вредители и др.

За разлика от тъканите **трикотаждът** се състои от бримки, които са преплетени по между си в надлъжна и напречна посока. Към основно преплетения трикотаж се отнася трикото.

Нетъканите текстилни материали се получават чрез механично свързване или адхезивно слепване на влакнеста маса. По състав на влакнестата маса нетъканите платове биват еднородни и нееднородни, а по начин на производство - лепени, иглонабивни, прошивноплетачни и т.н. Притежават широк комплекс от свойства, като мекота, еластичност, порьозност, хубав външен вид, възможност за багрене, печатане, по-малка площна маса в сравнение с тъканите платове и др.

2. Приложение на естествените растителни влакна

Целулозата бива сулфитна, натронова и сулфатна. Използва се за производство на хартия, пироксилин, целулоид, целулозни ацетати, целофан. В текстилната промишленост се използва за получаване на естествени и изкуствени влакна (така наречената *изкуствена коприна* или вискоза).

2.1. Приложение в текстилното производство

Памукът е едно от най-древните културни растения. Неговият относителен дял е около 48% от общото количество произвеждани текстилни влакна. Намира приложение основно в **текстилната промишленост**. Преработва се в прежди, тъкани, трикотажа, готово облекло. От него се изработват технически тъкани, които намират приложение в автомобилната, самолетната и други промишлености. Памучният линтер (най-късите памучни влакна) се употребяват за получаване на медицинска вата, изкуствени кожи, медноамонячна и ацетатна коприна и др.

Памучните тъкани най-често се тъкат в сплитка лито, кепър и атлаз. Те са меки, леки, тънки, устойчиви на пране, на гладене и на високи температури, включително и на изваряване. Притежават много добри хигиенни свойства. При носене лесно се мачкат. Имат разнообразно приложение: за облекло - басма, сатен и др.; за постелъчно бельо - хасе, американ, кардирани тъкани; за спално бельо - бархет, бархетин; за помощни шевни материали - хастари, канаваца; декоративни тъкани - за покривки, салфетки, тъкани за завеси и пердета, хавлиени тъкани и т.н.

В сравнение с тъканите основните отличителни свойства на трикотажа са голямата деформируемост и еластичност. Намира приложение в изработването на бельо, спортни изделия, чорапи, ръкавици и др.

По предназначение нетъканите платове се разделят на тъкани с битово предназначение (за облекло) и за битово обзавеждане (декоративни и мебелни платове); тъкани със санитарно-хигиенно предназначение - медицински салфетки, маски, бинтове и тъкани с промишлено-техническо предназначение - подложки, филтри, електро-, топло- и звукоизолационни материали и др.

Ленените влакна са най-старите текстилни влакна. В Египет са открити тъкани и корабни платна от лен, създадени преди 7000 години.

Ленът намира приложение основно в **текстилната промишленост**: 50% от ленените прежди се използват за горно облекло, 20% за спално бельо и мебелни тъкани, 10% за технически тъкани, както и за други материали.

Конопените влакна поради високата си здравина и устойчивост на гниене се използват за изработване на корабни въжета, опаковъчни тъкани, брезенти, маркучи, платна за лодки, палатки и др.

2.2. Приложение в обувното производство

В **обувното производство** памучните влакна се използват като суровина за обувни тъкани и нетъкан текстил. Използват се обработени памучни тъкани - избелени и обагрени или печатани за лицеви и подплатни обувни детайли. Необработените сурови тъкани се използват за вътрешни и междинни детайли на обувките.

Нетъканите текстилни материали се използват за междинни обувни детайли.

В **обувното производство** се използват ленени конци при шитите методи на съединяване на саята и ходилото. Ленени тъкани се използват и при производството на някои изкуствени кожи.

2.3. Приложение на целулозата в медицината

Целулозата намира широко приложение като медицински текстил - медицинско облекло, превързочни материали и др.

Целулозата е един от биоразградимите материали, срещащи се в изобилие в природата. Приложение намира в редица медицински направления: за превързки на рани; в тъканното инженерство; като контролируема система за доставка на лекарства; в диализни системи като мембрани и др., поради своята биосъвместимост, хидрофилност, биоразградимост, нетоксичност и антимикробни свойства.

По-скорошни и развиващи се клинични приложения на целулозата са като скелетна система в тъканното инженерство, временни заместители на кожа, като хемостатично средство, следоперативна адхезионна бариера и като култура за посевка за хепатоцити. Най-новите приложения са насочени към използването на микробна целулоза, която е нова система при заздравяване на рани и за регенерация на тъканите.

Естествени полимери на растителна основа. Естествен каучук (NR)

I. Добиване и обработка на естествен каучук

Естественият каучук (NR) е продукт с растителен произход. Растенията, които съдържат каучук, подходящи по вид и по количество за промишлен добив, се наричат каучуконосни. В зависимост от характера на съдържащия се каучук каучуконосните растения могат да се групират в три групи:

1) растения, които притежават система от млечни съдове, където каучукът е във вид на млечен сок или във вид на коагулант на този сок;

2) растения, съдържащи каучук във вид на включвания в отделни клетки на стъблата и корените;

3) растения, които имат млечни съдове, но основната маса каучук се съдържа в листата на младите клонки.

Естественият каучук (ЕК) се добива от латекс (каучуковия млечен сок), който се събира от дървото *hevea brasiliensis* и попада в първата група каучуконосни растения. Родината на дървото бразилска хевеа е Южна Америка и по-точно земите около р. Амазонка. Каучукът е добиван от индианците за направата на топки. При нарязване на кората на дървото от него изтичал бял сок, подобен на мляко, който постепенно се втвърдявал на въздуха и потъмнявал. Индианците наричали получената маса "каучу" (състои от думите *caa* - дърво и *ochu* - плача, тека), означавало "дървото плаче".

Най-много плантации и най-много ЕК се добива в Малайзия, Индонезия и Тайланд.

Кората на дърветата се нарязва със съответни инструменти под формата на спираловидни канали, от които изтича латекса, който се събира в съдове, прикрепени към дървото. Сокът се транспортира до големи резервоари, разрежда се с вода до концентрация 12-20% на каучука и се оставя да престои. Стабилизира се чрез прибавяне на 0,5%-ен разтвор на амоняк до получаване на рН около 12. От резервоарите латексът се отвежда до ваните за коагулация. Коагулацията се извършва с разреден разтвор на мравчена или по-често на оцетна киселина в продължение на 4 до 6 часа. Коагулатът, който плува над водата, се пренася до листовални машини (валци). Върху тях коагулираният каучук се превръща в лист с желана дебелина, след което той се нарязва с помощта на въртящ се барабан до листове с еднакви размери. Те се нареждат върху етажерки, които след това постъпват в помещения за опушване. При опушването каучукът се консервира от съдържащите се в дима консерванти - главно формалдехид и феноли. Изсушените и опушени каучукови листове се сортират. Полученият каучук се нарича *Смокед шийтс* (опушени листове).

II. Състав на латекса на естествения каучук

Каучуковият млечен сок се нарича *латекс* - естествена дисперсия на каучуков въглеродород във вода. Дисперсната фаза (каучукът) представлява микрочастици с крушовидна или сферична форма, наречени глобули. Глобулите са с отрицателен електрически заряд и са в непрекъснато брауново движение. Състоят се от външна еластична обвивка - гелкаучук (разтворим в етер) и вътрешна част, състояща се от лесноразтворимо вискозно вещество - золкаучук. Върху обвивката на глобулата се намира слой, състоящ се от адсорбирани смолисти и белтъчни вещества, мастни киселини и др. Белтъчините играят ролята на стабилизатори при стареенето. Но в същото

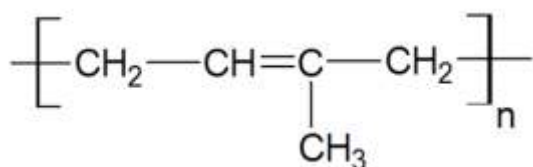
време те служат като хранителна среда за развитието на плесени и други микроорганизми. В латекса се съдържат около 1% минерални соли - главно калциеви, калиеви, натриеви и магнезиеви фосфати и хлориди. Съставът на латекса зависи от възрастта на дървото, от времето за добиване и др.

Латексът на ЕК от бразилската хевеа има следния процентен състав: *вода* 60,0; *каучук* 35,0; *белтъчини* 2,5; *смоли* 1,5; *минерални вещества* 1,0. Съдържанието на вода в латекса е голямо и това налага концентрирането му, което може да се извърши по различни начини: чрез изпаряване; центрофугиране; отстояване и отдекантиране; специални методи за филтруване; електроцентрифугиране.

III. Строеж и свойства на естествения каучук

Естественият каучук е каучук с общо предназначение и световното му производство е около 5 млн. тона/год. Това количество се използва в следните направления: производство на автомобилни гуми (70%); технически каучукови изделия /кабели, уплътнители и др./ (7%); за обувни изделия /предимно ходилни детайли/ (5%) и други приложения (10%).

ЕК представлява полимер на изопрена и е 1,4-*цис*-полиизопрен:



Каучуковият въглеродород е смес от линейни полимери на изопрена. Свързването на изопреновите звена в 1,4 положение и двойните връзки са в главните вериги. Само последното звено в двата края на макромолекулата е с транс-конфигурация.

1. Физични и химични свойства

Естественият каучук има плътност 0,917-0,937 g/cm³. Лош проводник е на топлина и електричество. Неговата газопроницаемост е

значителна в сравнение с някои синтетични каучуци.

ЕК може да има както аморфен, така и кристален строеж. Недеформираният, предварително подгрят на валци каучук дава рентгенограма, характерна за аморфните вещества. При охлаждане под 10°C твърдостта се повишава и се появяват линии, характерни за кристален строеж. При опън в каучука също се появяват области с кристална структура, което се обяснява с частична ориентация на макромолекулите.

Като високомолекулно аморфно вещество ЕК може да бъде в трите физични състояния: стъкловидно, високоеластично и вискозно-течно, което се определя от температурата. Температурата на встъкляване T_g е -72°C, а температурата на втечняване е 120°C във въздушна среда.

ЕК е разтворим в редица органични разтворители: бензен, толен, ксилен, бензин, тетрачлорметан и др. Разтварянето протича в два етапа - набъбване и истинско разтваряне. С разтворителите ЕК образува разтвори, които намират широко техническо приложение, например за изработването на лепила. Това означава, че естественият каучук се характеризира с много добри адхезионни свойства. Проявява и голяма автоадхезия.

ЕК е ненаситен въглеродород и влиза в редица реакции. Най-голямо значение имат тези със сярата, което обуславя вулканизацията. Голямо значение имат и реакциите с кислорода, което е причина за стареенето му.

2. Технологични свойства

Якостта на опън на ЕК е по-висока от тази на някои синтетични каучуци, което се обяснява с високата кристализационна способност при опън. Кристализацията се дължи на подреждането на макромолекулите и/или на ориентацията им при удължаването. Кристализацията води до "втвърдяване" на каучука. Кристализация може да настъпи при съхранение на каучука. Но този процес е обратим. При загряване подредените структури в ЕК се

разрушават и каучука възстановява свойствата си.

ЕК е универсален и съвместим с голяма част от синетичните каучуци. Изходната му пластичност е ниска и предварителното му пластициране е задължително. Освен това ЕК се характеризира с висока еластичност. За преработването му е важно да бъде намалена еластичността. Пластикацията е необратимо изменение на свойствата на ЕК под влияние на механични напрежения при подходяща температура и в присъствие на кислорода на въздуха. В резултат намалява еластичността, увеличава се пластичността, подобрява се разтворимостта в органични разтворители, повишава се адхезията към други материали. Такива напрежения се постигат при обработката му на валци.

ЕК вулканизира най-често със сяра. Вулканизираният каучук е с по-голяма якост, по-голяма твърдост, не се разтваря, не е пластичен, а има висока еластичност. Вулканизатите от ЕК имат високи физико-механични показатели, добро съпротивление на изтриване и дават сравнително малко топлообразуване при многоциклови изпитвания; добро съпротивление на разрастване на пукнатини и при раздир. Характеризират се с отлични адхезионни свойства. Не са устойчиви на масла и разтворители (набъбват) и са лесно запалими. Ако в смесите няма противостарители, стареят сравнително бързо.

3. Приложение на естествения каучук

Естественият каучук намира приложение само в обувното производство - за ходила на обувки. Служи за изработване на транспарентни вулканизати - това са прозрачни, плътни вулканизати с много добри физико-механични показатели, устойчиви на триене. Обикновено имат висок грайфер от лицевата страна.

ЕК се използва за изготвяне на лепила. Тези лепила се прилагат за залепване на ходила от ЕК и за редица монтажни залепвания. Представяват разтвори на ЕК в смес от органични разтворители. Характерно за

лепилото е, че във вид на филм, нанесен върху детайлите, запазва продължително лепливите си свйства, но притежава сравнително ниска здравина на залепване. Лепилата от ЕК дават сравнително вискозни разтвори при ниска концентрация и проникват трудно в кожените материали. Неподходящи са и при средно или силно намаслени кожи. В обувното производство освен разтвори на ЕК се използва и естествен латекс, който е концентриран до 68% и може да бъде с или без вулканизиращ агент.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. Панайотов, С. Факиров, Химия и физика на полимерите, 2005
- [2] Б. Догадкин, Химия на еластомерите, 1978
- [3] Р. Евтимова, Химия и физика на синтетичните високомолекулни съединения, използвани в обувната и галантерийна промишленост, 1981
- [4] А. Шур, Высокомолекулярные соединения, 1971
- [5] С. Павлов, Н. Чернев, И. Шестакова, А. Касьянова, Химия и физика високомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха, 1966
- [6] Е. Джагарова, Технология на каучука, 2000
- [7] Т. Владкова, Анализ и изпитване на еластомери, 1997
- [8] Н. Дишовски, Ингредиенти за каучукови смеси, 2004
- [9] А. Василев, Е. Джагарова, А. Левенсон, Модификация на полимерите, 1979
- [10] Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, 1968
- [11] К. Мутафчиева, Д. Иванова, Материали за кожарското и обувното производство, 2008
- [12] В. Кулезнѐв, Смеси полимеров, 1980
- [13] Э. Северс, Реология полимеров, 1966 (под редакция А. Малкина)
- [14] Д. Кардашов, А. Петрова, Полимерные клеи, 1983
- [15] Х. Бечев, Физика на полимерите, 2007
- [16] П. Цветков, Технология на обувното и галантерийното производство, 1982
- [17] М. Незнакова, Текстилно материалознание, 2010

- [18] М. Пешева, Л. Папазян, Основи на кожарското и кожухарското производство, 1990
- [19] Р. Драганова, С. Ненкова, Химия и структура на растителните тъкани, 2002
- [20] Р. Дечева, Основи на текстилното облагородяване, 1989
- [21] К. Димов, Химия и технология на химичните текстилни влакна, 1960
- [22] Б. Вулфхорст, В. Фукин, Б. Бузов, Текстильные материалы производство и строение, 2002
- [23] Д. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, 1968
- [24] С. Мидлин, Технология производства полимеров и пластических масс на их основе, 1973
- [25] В. Воровьев, Технология полимеров, 1971
- [26] М. Пешева, Химия и физика на суровата кожа и дъбилните вещества, 1982
- [27] Д. Иванова, М. Колева, Технология на кожите - II част, 2013
- [28] Р. Бечева, Текстилна химия I част, 2005
- [29] С. Енев, Химична технология на текстилните материали, 1979
- [30] Загоуани Ф., Бен Хасен М., Шейкхруху М., Рахнев И.Р. (2006) Експериментално изследване на свойствата на пресукани хибридни преди-памучен тип. Текстил и облекло ISSN 1310-912X, брой 5/2006, стр. 7-12, София, 2006
- [31] K. Chawla, Fibrous Materials, 2nd Ed., Cambridge Uni. Press, 2016, ISBN: 9781139342520
- [32] K. Sindhy, R. Prasanth, V. Thakur, Medical Applications of Cellulose and its Derivatives: Present and Future; Nanocellulose Polymer Nanocomposites (book), 2014
- [33] E. Khor, Biomaterials, 18, 2, p.95-105, 1997
- [34] B. D. Rather, A.S. Hoffman, F.J. Shoen, J. Lemons, Biomaterials science - An Introduction to Materials in Medicine, USA ISBN: 0-12-582460-2, 1996
- [35] E. Jabbari, M. Khakpour, Biomaterials, 21, p. 2073-2079, 2000
- [36] S. Krimm, J. Bandekar, Adv. Protein Chem., 38, p.181, 1986
- [37] A. Sionkowska, Current research on the blends of natural and synthetic polymers as a new biomaterials, J. Progress in Polymer Science, 36, p. 1254-1276, 2011
- [38] J. Rouse, M. Van Dyke, A Review of Keratin-Based Materials for Biomedical Applications, Materials J., 3, p. 999, 2010
- [39] Yu Qi, Hui Wang, Kai Wei et al, A Review of Structure Construction of Silk Fibroin Biomaterials from Single Structure to Multi-Level Structures, Int. J. Mol. Sci., 18(3), 237, 2017
- [40] Rossitza Krueger, Danail Jordanov, Shivaprasad Shetty and Ivelin Rahnev, Initial study of the morphological and geometric parameters of kapok fibres, NTC18 "Traditions and innovations in the textile and the garment", Sofia, 2-4.10.2018, Abstracts proceedings, Textile and Garment magazine, ISSN 1310-912X (print), ISSN 2603-302X (online), issue No10/2018, p. 316, Sofia, 2018
- [41] Hao Zhang, Lig-Li, et al, Preparation and Characterization of Silk Fibroin as a Biomaterial with Potential for Drug Delivery, J. of Translational Med., 10(1), 117, 2012