

ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО ВИДОВЕ ПОЛИМЕРИ С ПРИЛОЖЕНИЕ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО - ИЗКУСТВЕНИ ПОЛИМЕРИ. ИЗКУСТВЕНИ ПОЛИМЕРИ НА ЦЕЛУЛОЗНА ОСНОВА

Дарина ЖЕЛЕВА

Химикотехнологичен и Металургичен Университет,
катедра Текстил и кожи, бул. Кл. Охридски 8, 1756 София, България
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 - ARTIFICIAL POLYMERS. ARTIFICIAL POLYMERS BASED ON CELLULOSE

Darina ZHELEVA

University of Chemical Technology and Metallurgy,
Department of Textiles and Leather, Kl. Ohridski Blvd. 8, 1756 Sofia, Bulgaria
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.).

Изкуствени полимери

Изкуствени полимерна целулозна основа

Изкуствени са полимерите, получени чрез химична обработка на природните полимери. В тази група спадат полимерите, произведени от целулоза (вискозни, медно-амонячни, ацетатни) и белтъчни (казеинови, зеинови). Към групата на изкуствените влакна се причисляват и неорганичните метални влакна.

Химичните текстилни влакна се наричат влакната, които се получават чрез химична преработка на естествени или синтетични полимери. В зависимост от вида на изходния полимер химичните влакна се разделят на: *изкуствени* и *синтетични*.

Производството на химична влакна започва в края на XIX в. и се развива с много бързи темпове. Тези влакна заемат второ място по обем на продукцията след памука.

Основните процеси на производството на химични влакна включват следните етапи:

- 1) Получаване на разтвори на полимери или на стопилки за овлажняване;
- 2) Формуване на разтворите или стопилките: химичните влакна се получават при втвърдяването на струйка от разтворения или разтопен полимер, които изтичат през филера (дюзата) на специална овлакнителна машина.
- 3) Облагородяване на получените влакна - посредством допълнителни процеси влакната се очистват от нежелани примеси, подлагат се на термична и друга обработка за придаване на определени свойства.

I. Вискоза

1. Получаване и преработка на вискозни влакна

Основна суровина за производството на вискозни влакна е природната целулоза. Използва се целулозата от дървесината, сламата, памучния пух, тръстиката. Най-вече се използва боровата дървесина. От 1 m³ дървесина се получават 200 kg целулоза, а от нея 160 kg вискозни влакна.

Първият етап е получаването на вискозния полимерен разтвор, т.нар. предилен разтвор. За тази цел целулозата се обработва с 18%-ен разтвор на NaOH и този процес се нарича мерсеризация. Получава се алкална целулоза или алкалицелулоза, в резултат от протичането на физични и химични процеси. Става разкъсване на голям брой водородни и вандеваалсови връзки и това води до повишаване на нейната реакционна способност. След това тази целулоза се подлага на раздробяване, предсъзряване при ниска температура и окисляване.

Следващата операция е ксантогенирането - обработването на алкалицелулозата с 30-35% сяровъглерод (CS₂) в херметически затворени апарати. При този процес се извършва сулфатиране на алкалицелулозата. Протича процес на естерифициране на целулозата и получаване на целулозен ксантогенат, който представлява естер на дитиовъглената киселина. Ксантогенатът се разтваря в 4% разтвор на NaOH, в резултат на което се получава вискозен разтвор. Този разтвор се оставя известно време да отлежи и да протече процесът на зреене на целулозата, при което се постига частично осапунване на ксантогената. Следва обезвъздушаване и филтруване, след което вискозният разтвор под налягане преминава през филерите (дюзите) и се подлага на формуване. Формуването се извършва по мокрия метод. Излизащите от дюзите тънки струйки се превръщат в твърди нишки чрез коагулация и осапунване с помощта на сярна киселина и минерални соли. Протича осапунване на целулозния ксантогенат и регенериране на целулозата. Регенерираната целулоза се нарича хидратцелулоза, която е структурна модификация на природната целулоза. Затова получените по този начин влакна се наричат хидратцелулозни влакна. Формуването на

влакната протича и при следващия процес - ориентационното изтегляне, при което се подобряват физикомеханичните показатели на вискозните влакна вследствие постигнатата ориентация на макромолекулите. Накрая влакната се подлагат на процеси на облагородяване за подобряване на външния вид, бласъка, чистота на цвета (отстраняване на примеси, избелване и др.). Следващият етап е получаването на различни по дебелина и дължина влакна и последващо багрене.

Обикновените вискозни влакна имат слоест строеж. Степента на ориентация и плътността на опаковката на макромолекулите на хидратната целулоза в повърхностните слоеве на влакната е по-голяма, отколкото в средните слоеве. Оформя се мембрана или външна обвивка на влакната, на която се падат от 35÷50% от повърхността на напречното сечение на влакната. Останалата част представлява ядро, което значително се различава по свойства от мембраната (здравина, багрилна способност). Средната степен на полимеризация е 300-350.

Съществена особеност на вискозното производство е получаването на различни видове вискозни влакна, които се различават по свойства. По принцип вискозните влакна се произвеждат във вид на безконечна копринена нишка (вискозна коприна) или във вид на щапелни влакна. Това означава, че безкрайните нишки излизаци от филера са нарязани (щапелирани) на участъци с определена дължина, в зависимост от това дали впоследствие ще се изработят от тези влакна вълнен или памучен тип съответно с дължина 70-120 mm и до 40 mm.

Вискозните влакна могат да бъдат обобщени в следните по-важни групи: текстилна коприна, кордна коприна, обикновени вискозни влакна, високомодулни и полинозни влакна.

2. Свойства на вискозните влакна

Текстилната коприна е с най-ниска степен на полимеризация 250-320. Тя има тънка обвивка и голямо ядро. Затова сечението ѝ е силно и неравномерно нагънато.

Изискванията към кордната коприна са: висока здравина при минимална разтегливост и висок модул на еластичност, висока степен на

ориентация на макромолекулните образувания. В структурата на този тип влакна липсва ядро и затова сечението им е кръгло.

Високомодулните влакна са създадени като конкурентноспособен заместител на памука. Характеризират се с висок модул на еластичност, те са по-трудно разтегливи, по-трудно се деформират в сухо и в мокро състояние, което е основно предимство пред обикновените вискозни влакна. Технологиите им на получаване е близка до тази на кордната коприна, обаче техните надмолекулни образувания са с по-големи размери. Средната степен на полимеризация е 350-400. Те също нямат ядро и сечението им е кръгло.

Полинозните влакна имат висока степен на полимеризация 500-550, заедно с висока степен на кристалност на целулозата и наличието на едри надмолекулни образувания ги прави устойчиви на действието на натриева основа. По тази причина те успешно могат да се смесват с памучни влакна и да се подлагат на мерсеризация. Влакната се характеризират с фибрилярна структура, доближаваща се до тази на памучните влакна. Характеризират се с висока здравина в сухо и мокро състояние (39-42 cN/tex), еластично възстановяване, свиваемостта е два пъти по-ниска от тази на обикновените вискозни влакна; по-малко набъбват във вода, имат повишена устойчивост на алкали.

Вискозните влакна, които имат кръгло сечение с липсващо ядро, висока степен на полимеризация и са изтеглени в по-малка степен, имат по-висока здравина, по-ниско удължение, особено в мокро състояние, по-висок модул на еластичност. Те по-малко набъбват и по-малко се разтварят в натриева основа. Същественият недостатък на обикновените вискозни влакна силно да набъбват в гореща вода и особено в алкална среда, до голяма степен е преодолян при високомодулните и особено при полинозните влакна.

Важно свойство на вискозните влакна е, че за разлика от други химични влакна, при продължително нагряване до 130-140°C повишават здравината си. Това се дължи на отделянето на влагата, уплътняването и на други структурни промени.

При нагряване над 160-170°C тези влакна бавно пожълтяват и започват да се разлагат.

Над 200°C процесът протича по-бързо.

Плътността на вискозните влакна е от $1.47 \div 1.52 \text{ g/cm}^3$. Те имат висока хидрофилност (7-12%) в зависимост от вида им. Склонността им към наелектризиране е висока. За тъканите от обикновени вискозни влакна е характерна висока мачкаемост, висока свиваемост (до 12-16%), което се дължи на ниския модул на еластичност в мокро състояние и високата степен на набъбване на влакната във вода.

Под действие на светлина в атмосферни условия протича фотоокислителна деструкция на вискозните влакна, съпроводена с понижаване на здравината им.

Притежават ниска устойчивост на действието на микроорганизми, предизвикващи гниене.

Вискозните влакна лесно деструктират под действие на киселини и окислители. Устойчиви са на действието на основи, но обикновените вискозни влакна губят част от здравината си. Задоволителна в това отношение е устойчивостта на високомодулните и особено на полинозните влакна. Под действие на разредени разтвори на натриева основа вискозните влакна силно набъбват. При висока температура, в присъствие на кислород, дори и разредената натриева основа предизвиква деструкция на вискозните влакна. Вискозните влакна дори и при стайна температура се разтварят в медноамонячен разтвор. Устойчиви са към действието на органичните разтворители, особено към тези, които се използват в химическото чистене.

II. Медноамонячна целулоза

Медноамонячните влакна се получават чрез разтваряне на целулоза в медноамонячен разтвор и последващо овлажняване на полученния разтвор. Следователно изходните материали са целулоза, меден сулфат, амоняк и сярна киселина. Протича процеса мерсеризация, при който процес наред с облагородяването на целулозата се отстраняват и нискомолекулни примеси като хемицелулоза и др.

Медноамонячните влакна, както и вискозните влакна, са регенерирани целулозни влакна и имат еднакъв химичен строеж, поради което

и свойствата им са много близки. Разликата е, че по медно-амонячния метод могат да се получат много фини хидратцелулозни нишки. Напречното сечение на влакната е по-скоро кръгло и се характеризират с еднородна структура. Повърхността на влакната е грапава и съдържа голямо количество пори. За разлика от вискозните влакна те имат по-слаб блясък, по-бързо и по-дълбоко се оцветяват, по-малко се наелектризират. Имат висока здравина в сухо състояние (15-20 cN/tex) и по-малка загуба в мокро състояние. Плътността им е 1.54 g/cm^3 . Удължението на влакната е 16-20%. При стандартни условия поемат до 12.5% влага. Те както и вискозните влакна при определени условия набъбват значително и губят част от здравината си. Влакната имат мек, копринен опип и характерен блясък.

При температура 250°C медноамонячните влакна започват да деструктират без да се топят. Когато са изложени на слънчева светлина те също деструктират и постепенно губят част от здравината си. Сравнително устойчиви са на разредени основи, но не и на концентрирани. Разлагат се от концентрирани киселини при стайна температура, а при загряване се разлагат дори и от разредени киселини.

III. Ацетатна целулоза

Първият етап от производството на ацетатни влакна е получаването на ацетилцелулоза. Един от начините за получаване на ацетилцелулоза е обработка на целулоза със смес от оцетен анхидрид и оцетна киселина, в присъствие на сярна киселина в ролята на катализатор.

За формуване на влакна се използват концентрирани разтвори на ацетилцелулоза в органични разтворители. За триацетилцелулозата като разтворител се използва смес от метиленхлорид и етанол (90:10). Овлажняването на ацетилцелулозните разтвори става предимно по сухия метод. Следва обдухване с горещ въздух, при което органичният разтворител се изпарява и се образуват твърдите ацетилцелулозни нишки.

Ацетатните влакна са със здравина 9.7 - 11.5 cN/tex. За разлика от вискозните, те губят незначителна част от здравината си в мокро

състояние. Плътността им е 1.32 g/cm^3 . Еластичното удължение е 25%, т.е. 2 пъти по-голямо от това на обикновените вискозни влакна. Влагопоглъщането е по-малко от това на вискозните влакна, т.е. 6.5%. Това се дължи на факта, че в ацетатните влакна част от хидроксилните групи са заместени с ацетатни, което намалява възможността за образуване на водородни връзки с молекулите на водата. Ацетатните влакна във вода набъбват от 6-14%, докато при същите условия вискозните влакна набъбват 35-66%, а медно-амонячните 40-62%.

Ацетатните влакна омекват при 180°C и се топят при 232°C . Устойчиви са на действието на микроорганизми и имат добри електроизолационни свойства. Не са устойчиви на действието на разредени киселини и основи. Тъканите изработени от тях имат мек опип и добра драпируемост.

Триацетатните влакна имат здравина в сухо състояние 10.6-12.3 cN/tex и удължение 25-30%, а в мокро здравина 6.2-7.1 cN/tex и удължение 30-40%. Те имат висока термостабилност, което определя възможността да бъдат термофиксираны. По този начин се повишава степента на кристалност на нишките и устойчивостта на формата на изделията от тях, добре се съхранява придадената форма (при плисета, ръбове, накъдряне). Термостабилизираните влакна имат висока светлоустойчивост и най-висока от всички природни и изкуствени влакна. Характеризират се и с висока устойчивост на микроорганизми. Имат малка хигроскопичност и много високи електроизолационни свойства. Триацетатните влакна са устойчиви на действието на разредени киселини, но не са устойчиви на концентрирани минерални киселини. Не са устойчиви и на действието на основи. Имат ниска устойчивост на изтриване.

IV. Приложение на вискозните, медно-амонячните и ацетатните влакна в текстилното производство

Щапелните влакна се използват при преденето на прежди. Използват се и като нетъкан текстил както самостоятелно, така и в смес с естествени и синтетични влакна.

Вискозната коприна служи за изработване на тъкани за подплата. Може да се използва самостоятелно и в смеси с вълнени, памучни, синтетични влакна.

Медноамонячните влакна са по-скъпи от другите регенерирани целулозни влакна и се използват за изработване на долно бельо, ризи, дамско горно облекло, трикотаж, дантели, тюлове и др. Те са с висока здравина и същевременно фини, с приятен опип и лъскавина. Използват се в смес с вълна и други влакна.

Влакната ЛИОЦЕЛ са най-новият клас влакна от регенерирана целулоза. Те се формуват от разтвори на целулоза в 60% разтвор на N-метилморфолин-п-оксид при около 100°C . Тези влакна имат висока здравина в сухо и мокро състояние. Могат да се смесват с памук, вискоза, лен, полиестер, коприна, при което се получават изделия с много добър опип и драпируемост.

Произвеждат се и кухи медно-амонячни влакна, които се използват като мембрани при диализа на кръв, за пречистване на отпадни води, в техниката и др.

Ацетатната коприна намира приложение за изработване на тъкани за горно облекло.

V. Други видове изкуствени влакна

1. *Казеиновы влакна* - изходна суровина е казеинът от обезмасленото мляко. От 35 L мляко се получава 1 kg казеин. Коагулира се, промива и суши. Разтваря се в натриева основа и разтворът се овлажнява. Те са изкуствени белтъчни влакна със свойства близки до вълнените. Имат здравина в сухо състояние 9.7 - 8.0 cN/tex и удължение 60-70%, а в мокро състояние здравината е 5.3 cN/tex и удължение 30-40%. При стандартни условия поемат 14% влага. Силно набъбват във вода, пожълтяват бързо. Устойчиви са на действието на киселини в ниски концентрации, но са чувствителни на действието на основи. Могат да се използват в смеси с вълна, но е ограничено приложението им.

Възможно е да се получат изкуствени влакна от рибен протеин и от остатъци от фиброин при свилоточенето, но нямат производствено значение.

2. *Зеиновы влакна* - влакна от растителни протеини (от веществото зеин, съдържащо се в

царевичното брашно). Влакна се получават и от протеин, съдържащ се в соята и от растителен протеин ардеин, съдържащ се във фъстъците.

3. *Алгинатни влакна* - получават се от алгиновата киселина, съдържаща се до 40% в кафявите водорасли. Здравината им в сухо състояние е 14-18 cN/tex и удължение 4-6%, а в мокро състояние здравината е 4.4 cN/tex и удължение 25%. Те са неразтворими във вода, не горят. Разтварят се лесно в алкални разтвори, дори и в сапунена вода. Имат широко приложение в медицината, главно за хирургически цели.

4. *Каучукови изкуствени влакна* - получават се чрез съответна преработка на латекси - водни дисперсии на природни полимери, които се добиват от специални видове тропически растения (например, естествения каучук). Тези влакна са много еластични. Използват се директно или като покрити нишки - за еластични бинтове, тиранти, еластични колани, плажни артикули, ортопедични изделия, ластици и др.

ПОЛЗВАНА 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. Кулезнёв, 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 облагодоряване, 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] K. Chawla, Fibrous Materials, 2nd Ed., Cambridge Uni. Press, 2016, ISBN: 9781139342520
- [31] K. Sindhy, R. Prasanth, V. Thakur, Medical Applications of Cellulose and its Derivatives: Present and Future; Nanocellulose Polymer Nanocomposites (book), 2014
- [32] E. Khor, Biomaterials, 18, 2, p.95-105, 1997
- [33] 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
- [34] E. Jabbari, M. Khakpour, Biomaterials, 21, p. 2073-2079, 2000
- [35] S. Krimm, J. Bandekar, Adv. Protein Chem., 38, p.181, 1986
- [36] 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

- [37] J. Rouse, M. Van Dyke, A Review of Keratin-Based Materials for Biomedical Applications, *Materials J.*, 3, p. 999, 2010
- [38] 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
- [39] 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