

ТЕКСТИЛ ОБЛЕКЛО

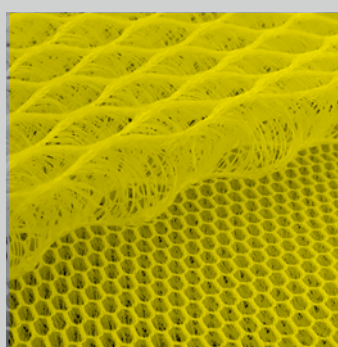
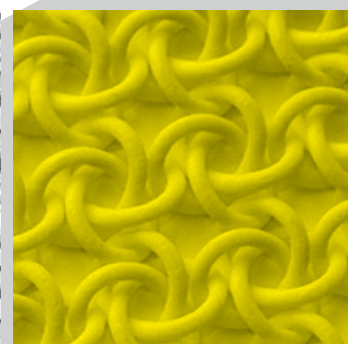
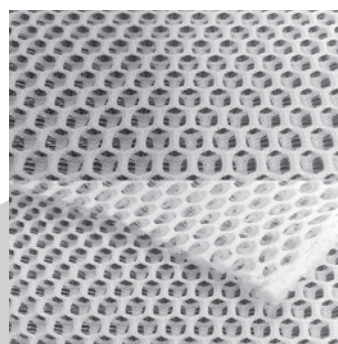
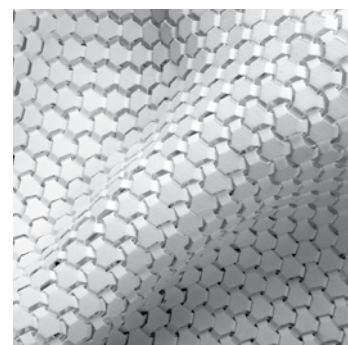
4

2022
година
LXXIV
от 1949 г.

TEXTILE AND GARMENT MAGAZINE

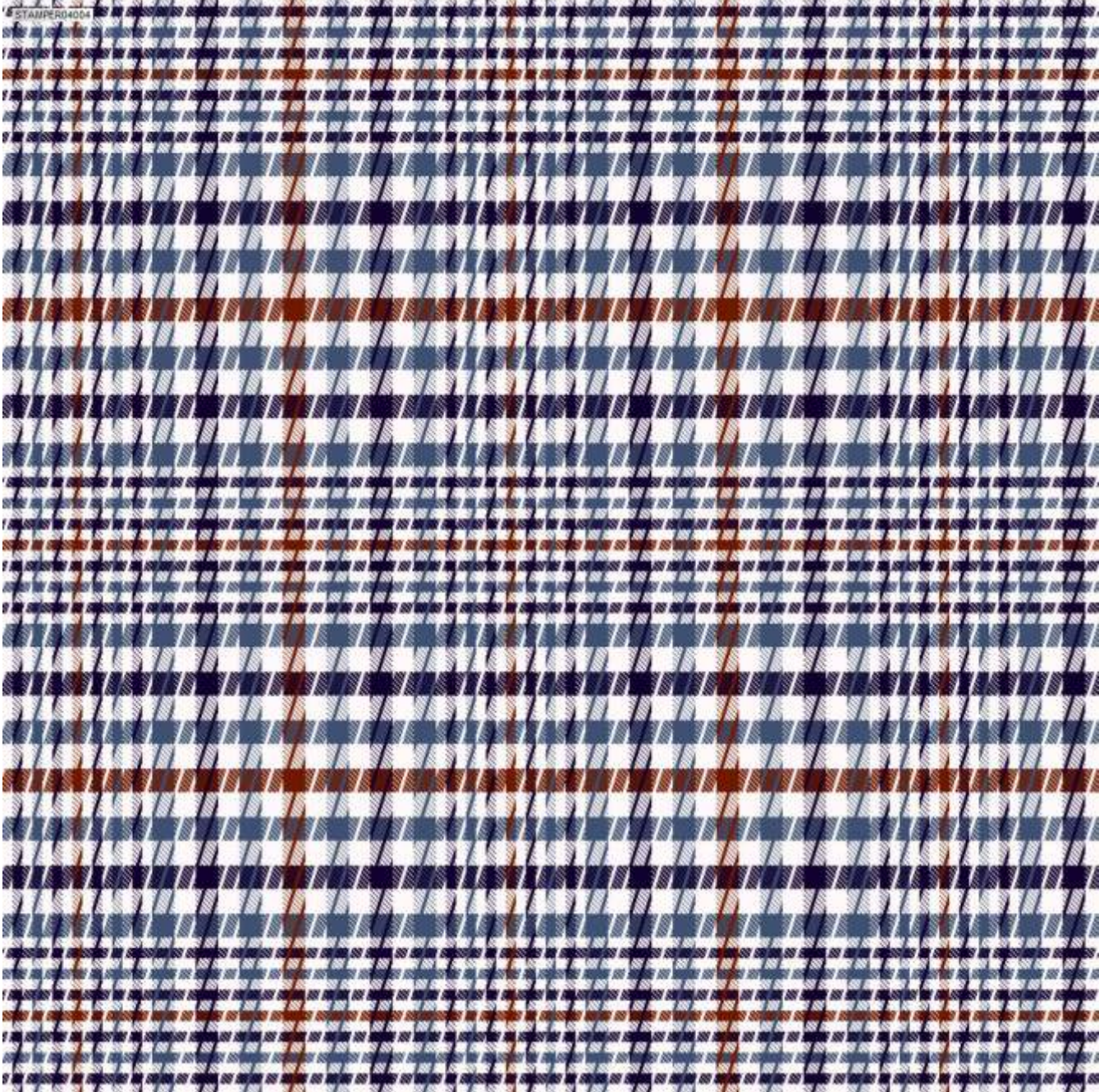
open access

НТС
ПО ТЕКСТИЛ,
ОБЛЕКЛО
И КОЖИ
www.tok.fnts.bg



ISSN 1310-912X (Print)
ISSN 2603-302X (Online)
www.bgtextilepublisher.org
<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0004>

STAMPER04004



ТЕКСТИЛ И ОБЛЕКЛО

НТС по текстил,
облекло и кожи



БРОЙ 4/2022

СЪДЪРЖАНИЕ

УДК

- 678 ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО. ВИДОВЕ ПОЛИМЕРИ С ПРИЛОЖЕНИЕ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО - СИНТЕТИЧНИ ЕЛАСТОМЕРИ. БУТАДИЕН-СТИРЕНОВ КАУЧУК (SBR), БУТАДИЕНОВ (BR), ИЗОПРЕНОВ (IR), БУТИЛ КАУЧУЦИ (IIR), БУТАДИЕН-АКРИЛОНИТРИЛОВ (NBR). ЕТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТЕН КАУЧУК (EVA)
Дарина ЖЕЛЕВА 97
<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0004.01>
- 745/749 СТРУКТУРА И ЦВЯТ В ДИЗАЙНА НА ТЕКСТИЛ И ПОВЪРХНОСТИ: ОТ НАНО-СТРУКТУРИ ДО МАКРО-СТРУКТУРИ
Дафна СТОИЛКОВА 112
<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0004.02>

Научна област. Статиите отразяват разработки и решения от текстилната наука и практика. Те се отнасят към някоя от областите според УДК:

- 33** Икономика. Икономически науки.
- 377** Специално образование. Професионално образование. Професионални училища.
- 378** Висше образование/ Висши учебни заведения.
- 677** Текстилна промишленост. Технология на текстилните материали.
- 678** Промисленост на високомолекулярните вещества. Каучукова промишленост.
Пластмасова промишленост.
- 687** Шивашка промишленост.
- 745/749** Приложно изкуство. Художествени занаяти. Интериор. Дизайн.
- 658.512.23** Художествено конструиране (промишлен дизайн).

Адрес на редакцията:

1000 София, ул."Г. С. Раковски" 108, стая 407, тел.: 02 980 30 45
e-mail: textilejournal.editor@fnts.bg
www.bgtextilepublisher.org

ISSN 1310-912X (Print)
ISSN 2603-302X (Online)

<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0004>

Банкова сметка:

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИ СЪЮЗ ПО ТЕКСТИЛ, ОБЛЕКЛО И КОЖИ
ИН по ДДС: BG 12111930
Сметка IBAN: BG43 UNCR 9660 1010 6722 00



Печат и предпечат:
АГЕНЦИЯ КОМПАС ООД

РЕДАКЦИОННА КОЛЕГИЯ

доц. д-р инж. Ивелин Рахнев, главен редактор доц. д-р инж. Мария Спасова, ИП-БАН, технически редактор

проф. д-р инж. Христо Петров, ТУ-София	доц. д-р инж. Стела Балтова, МВБУ-София
проф. д-р Майа Богданова, НХА-София	доц. д-р инж. Златина Казлачева, ФТТ-Ямбол
проф. д-р инж. Андреас Хараламбус, Колеж-Сливен (ТУС)	доц. д-р инж. Капка Манасиева, ВСУ-Варна
проф. д-р инж. Снежина Андонова, ЮЗУ-Благоевград	доц. д-р инж. Румен Русев, ФТТ-Ямбол
проф. д-р инж. Радостина Ангелова, ТУ-София	доц. д-р инж. Красимир Друмев, ТУ-Габрово
доц. д-р инж. Анна Георгиева, ХТМУ-София	доц. д-р Ивелина Вардева, У-т проф. д-р А. Златаров-Бургас
доц. д-р инж. Десислава Грабчева, ХТМУ-София	д-р Незабравка Попова-Недялкова, НБУ-София

ЧУЖДЕСТРАНЕН НАУЧЕН КОМИТЕТ

проф. д-р Жан-Ив Дреан - УЮЕ, Мюлуз, Франция
 проф. д-р инж. Аленка Майсен льо Марешал, УМарибор, Словения
 проф. д-р инж. Йордан Кьосев, ТУ-Дрезден, Германия
 проф. д-р инж. Горан Дембоски, Ун. св. св. Кирил и Методий, Скопие, С. Македония
 доц. д-р инж. ВУ Ти Хонг Кхан, ХУНТ, Ханой, СР Виетнам
 д-р инж. Сабер Бен Абдесалем, НИУ - Монастир, Тунис

ИНФОРМАЦИЯ ЗА АВТОРИТЕ

ПРАВИЛА ЗА ДЕПОЗИРАНЕ И ПУБЛИКУВАНЕ НА СТАТИИ

Подаването на докладите трябва да се адресира до редакцията на имейл
(textilejournal.editor@fnts.bg);

Докладите трябва да са написани на български език от български автори и на английски (работен език за чуждестранни автори).

Споразумение за прехвърляне на авторски права трябва да бъде подписано и върнато на нашата редакция по поща, факс или имейл, колкото е възможно по-скоро, след предварителното приемане на доклада. С подписването на това споразумение авторите гарантират, че целият труд е оригинален и не е бил публикуван, изпраща се само в списанието и че целият текст, данни, фигури и таблици, включени в труда са оригинални и непубликувани преди това или подавани другаде в каквато и да е форма. Процесът на рецензиране започва след получаване на този документ. В случай, че докладът вече е представян на конференция, той може да бъде публикуван в нашето списание, само ако не е бил публикуван в общодостъпни материали от конференцията; при такива случаи трябва да се направи съответното изявление, което се поставя в редакционните бележки в края на статията.

Общ стил и оформление

Обемът на доклада не трябва да надхвърля 12 стандартни страници (A4) в една колона (страница от 3600 знака), вкл. Таблици и фигури. Форматът е MSOfficeWord (normallayout). Рецензентите си запазват правото да съкратят статията, ако е необходимо, както и да променят заглавията.

Заглавието на доклада не трябва да надхвърля 120 знака.

Пълните имена на авторите, както и **пълните наименования на институциите**, в която работят - факултет, катедра, университет, институт, компания, град и държава трябва да са ясно посочени. Авторът за кореспонденция и неговият/нейният имейл трябва да са указани.

Резюмето на доклада е на английски и не трябва да надхвърля една страница.

Ключовите думи трябва да са в рамките на 4 до 6.

Фигурите и илюстрациите се номерират последователно (с арабски цифри) и трябва да са споменати в текста. Фигурите се влагат в текста с формат JPG с минимум 300 dpi. Фигурите трябва да бъдат интегрирани в текста в редактируема форма.

Таблиците, със заглавие и легенда по желание, трябва да бъдат номерирани последователно и трябва да са споменати в текста.

Бележките под линия трябва да се избягват.

Препратките (цитирана литература) трябва да се цитират последователно по ред на появяване в текста, изписани чрез транслитерация на латиница, като се използват цифри в квадратни скоби според системата Ванкувър.

<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0004.01>

**ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО
И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО.
ВИДОВЕ ПОЛИМЕРИ С ПРИЛОЖЕНИЕ
В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО
ПРОИЗВОДСТВО - СИНТЕТИЧНИ ЕЛАСТОМЕРИ
БУТАДИЕН-СТИРЕНОВ КАУЧУК (SBR), БУТАДИЕНОВ (BR),
ИЗОПРЕНОВ (IR), БУТИЛ КАУЧУЦИ (IIR),
БУТАДИЕН-АКРИЛОНИТРИЛОВ (NBR).
ЕТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТЕН КАУЧУК (EVA)**

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-коорцинационна полимеризация, полимеризация с отваряне на пръстена.

**POLYMERS IN TEXTILE, LEATHER
AND FOOTWEAR PRODUCTION.
TYPES OF POLYMERS WITH APPLICATION IN TEXTILE,
LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION -
SYNTHETIC ELASTOMERS.
BUTADIENE-STYRENE RUBBER (SBR), BUTADIENE (BR),
ISOPRENE (IR), BUTYL RUBBER (IIR),
BUTADIENE-ACRYLONITRILE (NBR).
ETHYLENE VINYL ACETATE RUBBER (EVA)**

Darina ZHELEVA

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

Синтетични еластомери Бутадиен-стиренов каучук (SBR), бутадиенов (BR), изопрепен (IR), бутил каучуци (IIR), бутадиен-акрилонитрилов (NBR). Етиленвинилацетатен каучук (EVA)

I. Синтетични каучуци - особености

1. Основни понятия

Каучукът е полимер с много гъвкави вериги в широк температурен интервал. В резултат на химично и физикохимично взаимодействие с подходящи вещества и в подходящи условия каучукът може да се превърне в материал с високоеластични свойства (посредством процеса вулканизация). Високата еластичност се характеризира с това, че развиваните деформации са големи по стойност и обратими по природа.

За да бъде един материал **каучук**, той трябва да притежава следните свойства:

■ **гъвкавост**;

■ **висока деформируемост** (т.е. понася големи деформации без да се къса);

■ **еластичност** (т.е. възстановява първоначалната си форма след снемане на натоварването, като възстановява енергията, изразходвана за деформирането).

Каучукова смес - каучукът не се използва самостоятелно, той се смесва с други вещества, с които образува каучукова смес (композиция). Тези вещества, които се прибавят към каучука, за да образуват каучуковата смес и които са минимално необходими за тази цел, се нар. **ингредиенти**. Ингредиенти в каучуковата рецептура са: каучук, пълнител, вулканизиращ агент, ускорител, активатор, омекчител, диспергатор, пластификатор, противостарител и др. в подходящо съотношение. Всички други вещества, без които каучуковата композиция може да се използва, се означават като **добавки**. Добавката е вещество, което подобрява или целенасочено променя определени отнасяния на каучуковата композиция.

2. Класификация на каучуците

2.1. Според природата:

- естествен каучук (ЕК);
- синтетични каучуци (СК).

2.2. Според предназначението:

◆ **Каучуци с общо предназначение** (~92%) - NR, SBR, IR, BR, IIR, EPDM и др. Характерното за тези каучуци е, че макромолекулите им са изградени само от C- и H-атоми. Имат добри механични свойства при традиционни условия и запазват тези свойства продължително време;

◆ **Каучуци със специално предназначение** (~7%) - CR и NBR. Макромолекулите им съдържат някакъв хетероатом и притежават значителна устойчивост при определени условия;

◆ **Каучуци с много специално предназначение** (~1%) - тук спадат силоксановите (Q) и флуоркаучуците (F). Макромолекулите им съдържат освен C- и H- и други атоми. Някои могат да не съдържат C и H. Произвеждат се в много малки обеми и притежават значителна устойчивост.

Синтетичните еластомери, производни на дивинила (бутадиена) представляват основната група каучуци, използвани за изготвяне на различни обувни материали.

II. Видове синтетични каучуци: особености в структурата, свойства и приложение

1. Бутадиенов каучук /BR/

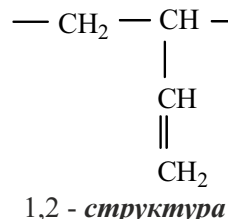
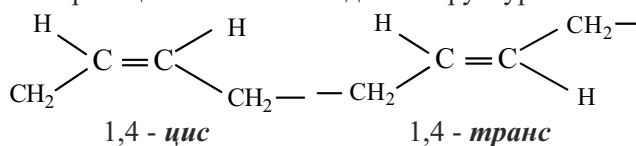
a) получаване на BR

Бутадиеновият каучук /BR/ е първият синтетичен каучук, който е бил произведен още през I-та Световна война чрез полимеризация на бутадиен с метален Na като катализатор.

Основното мономерно звено е бутадиена:



В зависимост от метода и условията на полимеризация възникват следните структури:



BR биват:

-- **стереорегулярни**;

-- **стереонерегулярни**.

b) свойства на BR

Плътността на всички каучуци е $0,90 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Макромолекулите на полибутадиена се характеризират с висока гъвкавост, близка да тази на естествения каучук (NR). Газопроницаемостта е значителна.

Макроструктурата на молекулите на полибутадиена зависи главно от състава на катализатора. Стереорегулярните **BR** са аморфни полимери при охлаждане, но тези, които съдържат над 80% цис-конфигурация кристализират.

BR е **високо еластичен**. Характеризира се с **голяма студоустойчивост**, което се дължи на ниската t° на встъпяване / $T_g = -105^\circ \text{C}$ /; **голяма устойчивост на изтриване и износване**; **висока устойчивост на топлинно стареене**. Реакционната способност на стереорегулярния **BR** се определя от химичния строеж. Това означава, че той встъпва в химични реакции, характерни за ненаситените въглеродороди.

в) преработка на BR

Основен недостатък на **BR** е, че се преработва много трудно. Освен това има **много ниска „зелена“ якост** (якост на суровата смес). За подобряване на преработваемостта му се напълва с масло и модификатори.

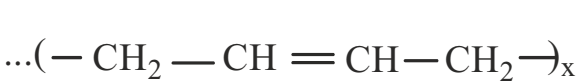
BR не се пластицира (но, този процес се извършва се на валци под влияние на механични напрежения с цел повишаване на пластичността).

з) свойства на вулканизатите от BR

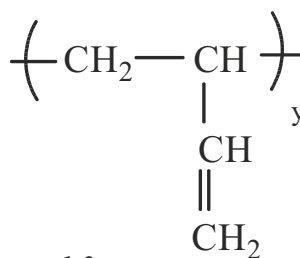
Вулканизацията на BR се осъществява със сяра и ускорители от класа на сулфенамидите. Вулканизатите се характеризират с висока устойчивост на топлинно стареене, високо съпротивление на изтриване и износване.

Поради трудната преработка на BR и неустойчивостта на термомеханични и термоокислителни въздействия и недостатъчна лепливост на суровите смеси, това налага необходимостта от използването им в съчетание с естествения каучук или други каучуци.

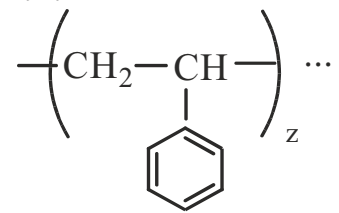
д) приложение на BR



1,4 - свързване на бутадиена



1,2 - свързване



стирен

Полимеризацията на SBR може да протече при ниска (+5 ÷ -10°C) и при висока температура (50°C). Нискотемпературният SBR има по-голяма еластичност и по-малка изтриваемост в сравнение с високотемпературния.

б) свойства на SBR

SBR е аморфен полимер; има нерегулярен строеж, не кристализира нито при съхранение, нито при деформация. T_g е толкова по-висока, колкото е по-голямо съдържанието на стирена. SBR се разтваря в ароматни и алифатни въглеродороди. Не е устойчив на действието на масла. Достатъчно устойчив е на разредени и концентрирани киселини. Има сравнително висока газонепроницаемост.

в) преработка на SBR

SBR, поучени при полимеризация при 50°C без регулатори имат ниска пластичност и висока жилавост и преработката им без предварителна пластикация е невъзможна.

SBR се вулканизира по обикновените начини за ненаситените еластомери с помощта на сяра и ускорители (от сулфенамиден тип). Могат да се вулканизират с пероксиди и смоли.

з) свойства на вулканизатите от SBR

Вулканизатите на ненапълнените смеси от SBR, както и на други некристализиращи каучуци, имат ниска якост на опън. С въвеждането на пълнители (предимно сажди) се повишава якостта на опън, но се понижава еластичността. Еластичността може да се подобри с използването на масленонапълнени SBR. Вулканизатите имат **добро съпротивление на топлинно, озонно и естествено стареене и висока износоустойчивост.**

Характерното е това, че всички SBR и техни вулканизати имат **ниска адхезия**, което създава

На основата на BR се изготвят предимно **материали и детайли за ходилната част на обувните изделия.** Получените вулканизати се изготвят се под форма на листови материали или различни формовани ходила. Освен това този каучук участва в състава на каучукова смес за автомобилни гуми; ремъци; голф-топки и др.

2. Бутадиенстиренов каучук /SBR/

а) получаване

Бутадиенстиреновият каучук /SBR/ е на първо място по обем на производство сред синтетичните каучуци, най-разпространеният у нас под търговското наименование *Булекс*. SBR се получава промишлено чрез съполимеризация на **бутадиен** и **стирен** в емулсия и в разтвор. Мономерните звена на бутадиена и стирена в каучука са:

трудности при свързване на детайлите и материалите в обувната промишленост.

д) приложение на SBR

SBR е най-използваният каучук в **обувната промишленост**: микропорести ходила; пълтна гума - листов материал и формовани ходила; транспарентна гума; изкуствен гъон (дурупор). Изкуственият гъон е кожоподобен вулканизат и се произвежда от високостиренови каучукови смеси. Основните ингредиенты са силикатни пълнители, кумаронови смоли, порообразуватели, влакнести пълнители (целулозни, вискозни, кожни влакна). Наричат се кожоподобни, защото притежават известна пластична деформация като гъона и могат да се формуват като него. Имат повишена здравина, устойчивост на триене, висока студо- и термоустойчивост. Кожоподобните вулканизати се произвеждат в три разновидности: монолитни, порести и с влакнест пълнител.

Освен за ходилната част на обувните изделия, основното количество от този каучук се използва за производството на автомобилни гуми; подови настилки; лепила и др. Използва се като база за лепила-разтвори основно за залепване на метали и под формата на латексов разтвор за хартия.

3. Изопренов каучук /IR/

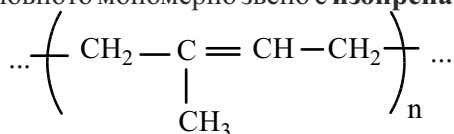
а) получаване на IR

Изопреновият каучук /IR/ е каучук с общо предназначение и е получен за първи път през 60-те години след откриването на катализаторите на Циглер-Натта по метода на йоннокоординационата полимеризация.

IR е **стереорегулярен** (пространствено подреден и тактен) полимер на изопрена и идентичен

по строеж и химически състав с естествения каучук (NR) и с подобни свойства, но IR не може да замени NR.

Основното мономерно звено е **изопрена**:



Синтетичният IR съдържа 92-98% 1,4-цис конфигурация.

б) свойства на IR

IR имат $\rho = 0.91 \div 0.92 \text{ g/cm}^3$ и $T_g \sim -70^\circ\text{C}$; аморфен полимер при стайна температура, но кристализира при опън и при $t < 0^\circ\text{C}$.

IR се разтваря във въглеродородни разтворители (тетрахлорметан, хлороформ, толуен). **Не е устойчив на действието на киселини и основи.** Химичните свойства на IR са подобни на тези на NR. Характеризират се с **висока газонепроницаемост**.

в) преработка на IR

Произвежда се масленонапълнен IR; не се пластицира. Промислените синтетични IR се произвеждат с такава пластичност, при която не е необходима специална пластикация. Тези каучуци се преработват сравнително лесно.

Известен недостатък на IR в сравнение с NR е **ниската „зелена“ якост**. За подобряване ѝ се използват модификатори, които внасят в композицията полярни групи.

IR се характеризира с малки загуби на вътрешно триене, **висока лепливост** и **висока еластичност**, **висока студоустойчивост** и **високо съпротивление на изтриване**, които ги прави ценни материали в обувното производство.

г) свойства на вулканизатите от IR

Както ненапълнените, така и напълнените със сажди вулканизати на цис-1,4 IR имат **висока еластичност**. По съпротивление на износване тези вулканизати отстъпват на тези от NR.

д) приложение на IR

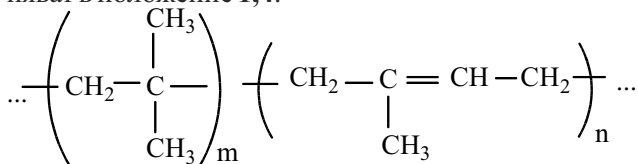
Вулканизатите от изопренов каучук се използват за производство на **ходила за обувки**.

Други приложения: за уплътнители; бебешки биберони; маркучи; участват в състава на автомобилните гуми.

4. Бутил каучук /PIR/ и халогенопроизводните му

а) получаване на PIR

Бутилкаучукът /PIR/ е каучук с общо предназначение, **съполимер на изобутилена и изопрена**. Количеството на изопреновите звена е много малко ~2-3%, което означава, че на 1 изопреново звено се падат 40 - 200 изобутиленови звена. Доказано е, че изопреновите звена се присъединяват в положение 1,4.



Това е единственият каучук, който се получава при катионна полимеризация, провеждана в разтвор при много ниски температури (-100°C). Полученият съполимер съдържа малко количество двойни връзки, т.е. изопреновите звена въвеждат малка ненаситеност, което позволява вулканизация със сяра и ускорители.

Полимеризацията при ниски температури определя голямата чистота на така произвеждания каучук.

б) свойства на PIR

PIR е **неполярен каучук**, молекулна маса $300000 \div 700000$; $T_g \sim -69^\circ\text{C}$. PIR е **аморфен полимер** в широк температурен интервал. Свойствата на PIR се определят от неговия химичен строеж - пространственото пречене от двете сравнително обемисти CH_3 -групи и малката ненаситеност. Това определя и специфичните отнасяния на PIR. Преди всичко той не кристализира при продължително съхранение.

Характерното свойство на PIR е **ниската газонепроницаемост**, по което свойство превъзхожда всички каучуци, с изключение на тиоколите.

Ниската степен на ненаситеност обуславя други ценни свойства - **устойчивост спрямо химически агенти** и **висока устойчивост на действието на O_2 , O_3 и UV-лъчите**, т.е. висока устойчивост на топлинно стареене.

в) преработка на PIR

PIR не се пластицират, тъй като лесно се смесват с ingredientите. Недостатък на PIR - поради ниската ненаситеност е **ниска скоростта на вулканизация**, следователно изисква ускоряване (чрез тиурамсулфиди) и висока температура на вулканизация ($160 - 180^\circ\text{C}$).

Друг недостатък - **трудно се лепи**, следователно има ниска адхезия към други материали. PIR не може да се смесва с други каучуци поради голямата разлика в скоростите на вулканизация.

г) свойства на вулканизатите от PIR

Вулканизатите от PIR се характеризират с много добри показатели:

- висока устойчивост на износване;
- високо съпротивление на разрастване на пукнатините;
- висока стабилност по отношение на топлинно, озонно и атмосферно стареене (дори без стабилизатори);
- добри електроизолационни свойства;
- добра устойчивост на химични агенти;
- позволяват високо напълване (до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучук);
- много ниска газонепроницаемост.

Притежават **следните недостатъци**:

- PIR проявяват слаба адхезия към други материали;
- вулканизатите от PIR проявяват по-голяма остатъчна деформация.

Поради доброто съпротивление на многократно огъване, PIR има съществено значение за материалите, използвани в **обувната промишленост**.

Трудното лепене като недостатък е избегнат при халогенопроизводните на ПР. Това са хлорбутилкаучук и бромбутилкаучук. При тях се подобрява залепването и става възможно смесването с други каучуци. При тези два вида каучуци с успех се прилага безсърната вулканизация, т.е. само със ZnO.

д) приложение на ПР

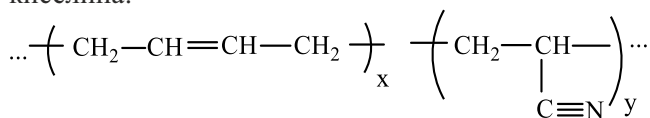
Намира приложение при производството на: **ходилната част на обувни изделия.**

Други приложения: за изработване на лепливи ленти и лепила-разтвори; за напоителни системи; покрития за резервоари; маркучи; тапи на фармацевтични шишета; надуваеми изделия; тампони за автомобили; изолация на кабели и др.

5. Бутадиенакрилонитрилов каучук /NBR/

а) получаване на NBR

Бутадиенакрилонитриловият каучук /NBR/ е каучук със специално предназначение. NBR е съполимер на **бутадиена и нитрила** от акриловата киселина:



Нитриловите звена придават **полярност** и специфични свойства на NBR. Получава се при емулсионна съполимеризация при висока и ниска температура.

б) свойства на NBR

Макромолекулата на съполимера е линейна. Бутадиеновите звена са свързани предимно в 1,4-структури, като преобладава *транс*-конфигурацията и 1,2-свързаните звена са ~10%. Средната молекулна маса е 250000÷300000.

NBR е **аморфен полимер** и **не кристализира**. Свойствата на NBR силно зависят от съдържанието на нитрилови групи.

Много важни свойства на този каучук са:

- **високата устойчивост на моторни масла, мазнини, разтворители;**
- **еластичност (гъвкавост) при ниски температури.**

NBR имат **много добра съвместимост** (като полярен каучук) с вещества, които съдържат полярни групи: с други полярни каучуци, с PVC, формалдехидни смоли и др.

С увеличаването съдържанието на нитрилови групи се понижава набъбването, следователно намалява разтворимостта в горива, масла и др. и се

повишава тяхната устойчивост. Студоустойчивостта на NBR е по-ниска при неполярните каучуци. С увеличаване съдържанието на акрилонитрил се повишава T_g , следователно се влошава студоустойчивостта им.

NBR са **полупроводници**. Газопроницаемостта е значително ниска. Смесии на основа NBR имат **много добра адхезия** към метали. При термично въздействие протича структуриране (взаимодействие на нитриловите групи), този процес се нар. термовулканизация. NBR се разлагат при 430 °C и се отделя токсичния циановодород.

в) преработка на NBR

NBR се преработва сравнително лесно. Поради полярния характер могат да се добавят пластификатори. Не се прилага термопластикация на смеси от NBR поради протичащите термоокислителни процеси на омрежване.

NBR се вулканизират с обикновени серни системи - сяра и ускорител (тиурам, алтакс, каптакс и др.). Съвместяват се много добре с други полимери.

г) свойства на вулканизатите от NBR

Тъй като NBR са некристализиращи еластомери и се характеризират с ниска якост на опън и за повишаване на якостта тези смеси се напълват с активни пълнители (сажди). Еластичността на вулканизатите от NBR е по-ниска в сравнение с други синтетични каучуци.

Вулканизатите се характеризират с:

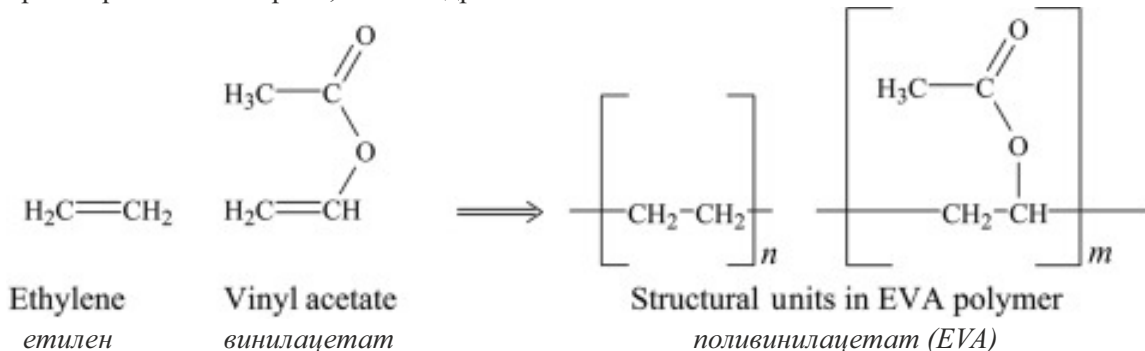
- добро съпротивление на стареене;
- високо съпротивление спрямо действието на агресивни среди;
- високо съпротивление на изтриване.

д) приложение на NBR

Поради наличието на тези предимства използването на NBR в каучуковите смеси за изготвяне на **ходилни детайли и материали за обувната промишленост** е наложителна. Използва се като лепило-разтвор за залепване на мек и твърд PVC, за полиестери, поликарбонати, за каучукови, кожни и текстилни изделия. Изработват се още редица изделия от този каучук: синтетични кожи, О-пръстени; маслоустойчиви уплътнители; изолация; ремъци и др.

6. Етиленвинилацетатен каучук /EVA/

Етиленвинилацетатът (EVA), известен също като полиетиленвинилацетат (PEVA), е съполимер на етилена и винил ацетата.



Тегловните проценти на винилацетата (VA) обикновено варират от 10 до 40%. Има няколко различни типа EVA съполимери, които се различават по съдържанието на винилацетат (VA) и начина на използване на материалите: 1) EVA (до 4% VA) се обработва като термопластичен материал; 2) EVA (от 4÷30% VA) се нарича термопластичен етиленвинилацетатен съполимер и е термопластичен еластомерен материал. Материалите с приблизително 11% VA се използват като лепила-стопилки; 3) EVA с висок дял VA (над 60%), се нарича **етиленвинилацетатен каучук**. EVA е един от материалите, популярно известни като експандиран каучук или пяна. Полиетиленвинилацетатът напоследък се превърна в популярна алтернатива на поливинилхлорида, тъй като не съдържа хлор.

Намира приложение в **обувното производство** за ходилната част на обувните изделия (с търговското наименование *Евапрен*). Произвежда се под формата на листов порест ходилен материал. В състава на сместа влизат още полиетилен високо налягане, като пълнители се използват калциеви или алуминиеви силикати и др.. Този каучук се омрежва посредством пероксидна вулканизация (170-180°C), добавят се и порообразуващи агенти. Вулканизатите си характеризират с добра устойчивост на озон, горещ въздух, добри физикомеханични свойства, ниска остатъчна деформация.

Някои производители на маратонки, като Nike, предлагат на базата на EVA компресионно формована пяна, използвана при производството на модели маратонки. Произвеждат се чехли и сандали от EVA, отличавайки се с лекота, формоустойчивост, без мирис, лъскави и по-евтини в сравнение с естествения каучук.

Етиленвинилацетатен полимер се използва под формата на лепила-стопилки.

Полимерни смеси на база еластомери. Методи за преработката им. Вулканизация

1. Полимерни смеси на база еластомери

Каучукът не се използва самостоятелно, той се смесва с други вещества, с които образува каучукова смес (композиция). Тези вещества, които се прибавят към каучука и са минимално необходими за тази цел, се нар. **ингредиенти**. Съставът на каучуковата смес се представя с рецептура.

1.1. Ингредиенти за каучукови смеси

Използват се много на брой компоненти за каучукови смеси, които могат да се разделят на 2 големи класа:

1 клас - включва компоненти, въздействащи на такива свойства като еластичност, якост, условно напрежение при зададено удължение, твърдост, съпротивление на изтриване, стареене и др. Тези компоненти определят практически всички основни технологични свойства на каучуковите смеси. Те биват:

● **каучук и каучукоподобни полимери** - образуват основата на каучуковото изделие и са неговото

свързващо вещество (NR, SBR, IR, BR, IIR, CR, NBR, UR, др.);

● **пълнители** - пълнителите са високодисперсни неорганични и органични вещества, които се внасят в каучуковите смеси или в латекса за подобряването на физикомеханичните и технологичните свойства на техните вулканизати и второ да повишат стойността им. Подобряването на свойствата на каучука под влияние на пълнители, се нар. *усилване* - увеличаването на якостта на опън за некристализиращите каучуци, а за всички се подобряват еластичността, твърдостта, износостойчивостта.

Пълнителите биват: *активни* - към тази група спадат саждите (високодисперсни органични продукти); *светли пълнители* (минерални, неорганични продукти) - силициева киселина, каолин, ZnO, MgO, крета, гипс и др.

● **пластификатори** - нискомолекулни или олигомерни органични вещества, които прибавени към полимерите понижават тяхната температура на встъпяване T_g , следователно подобряват студоустойчивостта на еластомерите. Те биват: минерални масла, смоли, мастни киселини и техни естери.

● **омекчители** - нискомолекулни или олигомерни органични вещества, които улесняват преработката на каучука, като повишават тяхната пластичност, намаляват твърдостта и в някои случаи подобряват адхезията, намаляват топлообразуването в процеса на смесване. Те не намаляват T_g , за разлика от пластификаторите, т.е. те не повишават тяхната студоустойчивост. Към омекчителите спадат: мазут, минерални масла, парафини, битуми, стеаринова киселина, естери на киселини.

● **диспергатори** - нискомолекулни органични вещества, които спомагат за разрушаването на агломератите на пълнителите при смесването им с каучука, т.е. те спомагат за диспергирането на пълнителите в каучука. Към тях се отнасят основно стеариновата киселина.

● **вулканизираци вещества** - вулканизиращите агенти осигуряват вулканизация на каучука, т.е. пространствено омрежване на неговите макролекули и превръщането му във вулканизат. Основното вулканизиращо вещество за ненаситените еластомери е **сярата (S)**. Използва се и безсярна вулканизация: с органични пероксиди; с метални оксиди; смолна вулканизация; радиационна вулканизация.

● **ускорители** - за да се повиши скоростта на вулканизация се използват вещества, нар. ускорители. Те съкращават времето на вулканизацията, положително влияят върху механичните свойства, намаляват температурата на вулканизацията. Това са вещества, съдържащи N- и S-атоми, а тези атоми съдържат по една свободна електронна двойка, която спомага за разкъсването на 8-атомния серен пръстен. Основните групи ускорители са: гуанидини; дитиокарбамати; тиурами; ксантогенати; тиазоли; сулфенамиди; алдехидамини.

● **активатори** - ускорителите проявяват своето пълно действие в присъствие на вещества, нар.

активатори: ZnO ; цинков стеарат; стеаринова киселина; MgO ; PbO .

● **забавители на вулканизацията** - под влияние на ускорителите в каучуковата композиция, вулканизацията на каучука може да започне преди още да е завършило формуването, което е нежелателно. Ето защо в такива случаи се използват вещества, които забавят само началото на вулканизацията: бензоена киселина; салицилова киселина.

● **противостарители** - делят се на *физични* - мигрират на повърхността на изделията и ги предпазват от окисление (парафин, восък) и *химични* - те инхибират процеса на окисление (първични и вторични амини, алдехидамини и др.).

II клас - към този клас се отнасят ингредиенти, придаващи на вулканизатите някои специфични свойства и се наричат **добавки**. Те биват: *порообразуващи вещества (порофори)*: на стадия на вулканизация в каучука образуват пори (N_2 , H_2 , $NaHCO_3$); *антипирени* - намаляват възпламеняването и горимостта на каучука (фосфор- и халогенсъдържащи съединения); *фунгициди* - защитават вулканизатите от въздействието на микроорганизмите (салициланилид); *абразивни материали*; *адхезиви*; *оцветители*; *технологични добавки* - улесняват преработването на каучуковите смеси и подобряват технологичните свойства.

б) съставяне на рецептури и изработване на каучукови смеси

Процесът на изработването на каучуковите смеси включва подготовката на каучука и ingredientите, смесването и обработката след смесване. При съставянето на рецептура за каучукова смес, трябва да се имат предвид следните особености: каучукът и пълнителят са в най-голямо количество. Обикновено рецептурата се съставя спрямо количеството на каучука - каучукът се приема за 100 масови части каучук (100 мас.ч.).

Пример за рецептура за сярна вулканизация.
в мас.ч.:

Каучук (ци)	100
Пълнител	50
Омекчител(и)	0÷20
ZnO	3÷5
Стеаринова киселина	1,5÷3
Ускорител(и)	0,5÷3
Сяра	0÷3
Противостарител	0÷0,5
Забавител на вулканизацията	0÷0,5

Каучукът се доставя в предприятията във вид на големи бали. В такъв вид каучукът се подава на пластикация. Прилага се за по-лесното поемане на ingredientите. Дозират се за съответните компоненти за каучуковата смес. Изработването на смеси може да става на валци или в закрити смесители. И в двата случая отделните съставки се внасят в определен ред, който зависи от рецептурния състав, но винаги се спазват някои общи принципи. Според класическия начин на смесване последователността на процеса смесване е **каучук** → **омекчител** →

пълнител. Въвеждането на сярата и ускорителите става в края на процеса.

в) вулканизация

Вулканизацията е технологичен процес на превръщането на каучука или на суровата каучукова смес в еластична гума. Вулканизацията протича при $140\div 160^\circ C$ и повишено налягане, но може да бъде и при стайна температура (нискотемпературна) или високотемпературна ($t \geq 180^\circ C$). Според вида на вулканизиращия агент бива: сярна и безсярна (с метални оксиди, смоли и радиационна).

II. Методи за преработка на каучукови смеси

1. Смесване - смесването е процес, при който два или повече компонента се разбъркват един с друг в даден обем. Целта на този процес е да се получи хомогенна смес на каучука, пълнителите и всички други прахообразни компоненти. Съоръженията, използвани за изработване на каучукови композиции, се нар. смесители. Те биват:

-- *валци* (отворени периодични смесители) - разбъркването на материала се извършва в процепа между успоредно разположени, въртящи се един срещу друг два кухи цилиндри (валяци);



Фигура 38 Валци (отворен смесител)

-- *бенбери* (затворени периодични смесители);
-- *екструдери* (шнекови, затворени периодични смесители).

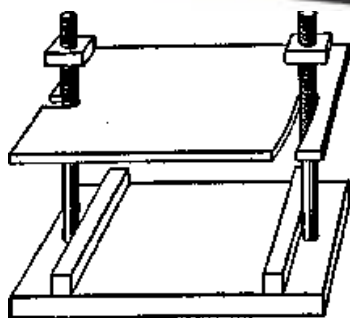
2. Екструдиране - непрекъснат процес на формване на каучукови смеси до профили, маркучи, уплътнители и др. Екструдирането се използва още за смесване, пластикация, гранулиране и други технологични операции.

Екструдерите представляват машини с непрекъснато действие, в които материалът се изтласква и профилира през оформящ инструмент. Основният работен елемент е шнекът.

3. Леене под налягане - леенето под налягане на каучукови смеси е периодичен процес, при който лента от сместа се подава в цилиндъра на машината, там тя се загрява и хомогенизира, след което с бутало се впръсква през централен леж и леякова система в затворена нагривана форма, където се извършва формване и вулканизация.

4. Каландриране - каландрирането е непрекъснат процес на формване на каучукова смес в лента, при което загрегият и размекнат материал се пропуска в процеп между хоризонтални валеци (цилиндри), които се въртят един срещу друг. Според броя на валеците каландрите биват с 2, 3, 4 и 5 валека. Този процес се използва при листоване на смеси, гумиране на тъкани, дублиране на тъкани и корд с каучук.

5. Пресоване - пресоването на каучукови смеси има за задача формване на съответното изделие и последваща вулканизация. Този процес се извършва във форма (матрица), която се затваря между плочите на вулканизационна преса и се нагрява до температура (~160 °C).



Vulcanizing Press for Rubber Stamps

Фигура 39

Вулканизационна преса и прес-форма (матрица)

Лепила в обувното и галантерийно производство.

Лепила на база хлоропренов каучук (CR) и полиуретанови лепила (PUR)

I. Същност на процеса лепене

Процесът лепене - представлява сложен физико-химичен процес на свързване на два еднородни или разнородни материали посредством трето вещество, което се означава като лепило или

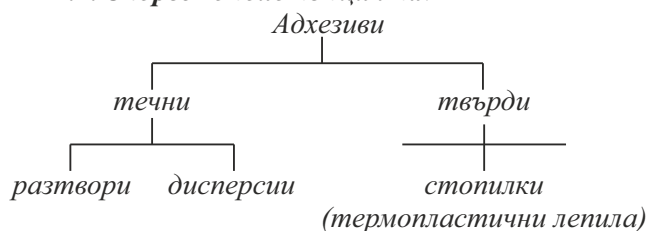
адхезив. Материалите, които се подлагат на залепване носят названието субстрати. Лепилото, нанесено върху повърхността на субстрата, образува лепилен слой. След втвърдяването на лепилния слой (в резултат на отделяне на разтворителя, химични или термохимични превръщания), се получава лепилен филм. При модификацията на лепилото до лепилен филм то взаимодейства с повърхността на субстрата и свързва двата слоя, като образува лепилен шев.

1. Видове лепила

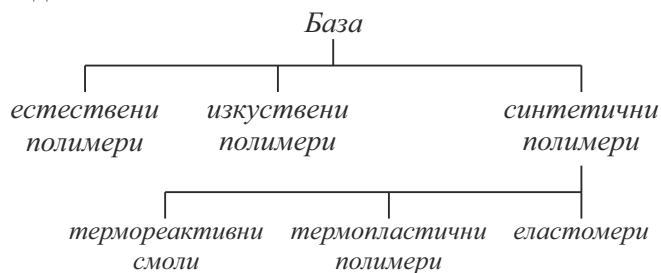
1.1. Според предназначението:

- за основно залепване;
- за спомагателно залепване

1.2. Според консистенцията:



1.3. Според вида на полимера - база на адхезива:



Лепилата са предназначени да свържат еднородни или разнородни субстрати. Когато лепилото е предназначено да осигури много трайна връзка или шев между субстратите, се нарича **лепило за основно залепване**, пример е залепването на ходилата към саята на обувките. В този случай лепилния шев замества изцяло механичните шевове, осигурени с конци или различни скрепващи средства.

Лепилата за спомагателно залепване също свързват субстратите, но здравината на свързване не е висока, допустимо е дори разместване на субстратите.

По-голяма част от лепилата са **течни**. Течните **лепила-разтвори** представляват разтвор на полимер в органични разтворители. Тези лепила са токсични. Поради висока токсичност, запалимост, са създадени втората група течни лепила, а именно **лепилата-дисперсии**. Те представляват груби дисперсии на някои полимери във водна среда. Не са токсични, не горят, но са неустойчиви при съхранение, особено при ниска t° ($< 5^{\circ}C$).

Твърдите по агрегатно състояние адхезиви са в твърдо състояние при съхранение и са изградени от хетероверижни полимери, които са получени посредством поликондензационен процес и при това се отделят под форма на гранули, безформени късчета или т.нар. полимерна тел. Те се нанасят върху суб-

страта в състояние на стопилка, т.е. във вискозотечно състояние и почти всички твърди **лепила-стопилки** имат термопластични свойства, т.е. след нанасяне на лепилото и повторно нагряване, лепилния филм отново преминава във вискозотечно състояние.

Всички адхезиви са изградени от полимери. Като полимери се използват естествен каучук, казеин, декстрин, но естествените лепила имат недостатъка да гният (казеин и декстрин). Здравината на залепване не е голяма и се използват преди всичко за спомагателно залепване. Появяват се лепила на база **изкуствени полимери**, а именно нитроцелулоза; карбоксилцелулоза и др.

Лепилата на база **синтетични полимери** се разделят на 3 групи:

- 1) **терморективни смоли (полимери)** - при определени условия те преминават в омрежено състояние, което придава на лепилния шев устойчивост на повишени температури, като те не преминават отново в течливо състояние;
- 2) **термопластични полимери**;
- 3) **еластомери**.

II. Лепила на база еластомери

Лепилата на база **еластомери** са изградени от естествен каучук /NR/ или различни синтетични каучуци, които представляват филмообразуващи вещества. Лепилата на база синтетични еластомери изискват вулканизация с включване на вулканизиращ агент, ускорители и активатори. Тези лепила осигуряват еластичен лепилен филм, съответно лепилен шев, тъй като при обикновена температура те са във високоеластично състояние. Това има значение за обувната промишленост поради това, че обувката е подложена на многократно огъване при носене. Синтетичните каучуци имат добра разтворимост в няколко групи разтворители: алифатни въглеводороди /бензини/, ароматни /толуен, бензин и др./, хлорирани въглеводороди /дихлоретан/. Затова те се използват като **лепила-разтвори**.

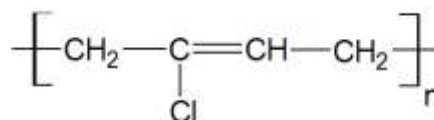
Използваните за залепване на отделни детайли лепила се произвеждат на база различни еластомери и пластмаси. За изготвяне на лепила-разтвори за основно залепване важно значение имат хлоропреновият каучук (CR) и уретановия каучук (PU), а за лепилата-разтвори за спомагателно залепване се използват естественият каучук (NR), карбамидформалдехидни смоли (КФС) и др. За получаване на лепила-стопилки (термопластични лепила) се използват полиестери (ПЕ), полиамиди (ПА) и др.

1. Лепила на база хлоропренов каучук /CR/

Хлоропреновите лепила /ПХЛ/ са лепила-разтвори на база хлоропренов каучук. Тези лепила се характеризират с добра адхезия към различни материали /каучук, вулканизат, метали, стъкло, бетон, кожа, керамика, дърво, тъкани/.

1.1. Получаване на хлоропренов каучук /CR/

CR е карбоверижен ненаситен еластомер от групата на синтетичните еластомери. Получава се при полимеризация на хлоропрен:



CR се получава при полимеризация в блок или в емулсия по радикалов механизъм. Поради регулярния строеж на веригите, CR кристализира сравнително лесно при опън и съхранение. Известна част от CR се произвежда при полимеризация при ниска температура ($-5 \div -10^\circ\text{C}$) и се насочва за изготвяне на лепила.

а) Свойства на CR

CR е **кристализиращ каучук** при ниска температура и при опън. Степента на кристализация на CR определя якостта и термоустойчивостта на лепилното съединение. CR е **стереорегулярен полимер**.

CR е **полярен каучук**, поради наличието на Cl-атом (акцептор на електрони), който представлява активен център на полимерната верига. Добрата му адхезионна якост се обяснява с наличието на полярните хлорни атоми. Той е и с висока кохезионна якост. Поради наличието на Cl-атом се характеризира с по-ниски електроизолационни свойства. Той е 2-3 пъти по-малко газопроницаем от NR и се отнася като полупроводник. Съдържанието на Cl-атом придава на CR намалена горимост, при изваждане от пламъка се самозагасва.

Има висока плътност, което е недостатък на CR ($\rho = 1.20 \div 1.25 \text{ g/cm}^3$).

Студоустойчивостта на CR е незадоволителна ($T_g \sim -40^\circ\text{C}$). Студоустойчивостта му може да се подобри чрез прибавяне на подходящи пластификатори (дибутилфталат).

Характерна особеност на CR е неговата **висока масло- и бензоустойчивост**. CR поради наличието на хлорен атом е по-малко разтворим в ароматни и хлорирани въглеводороди, неразтворим в алкохоли, неорганични киселини и основи.

Има **добра устойчивост на топлинното стареене и на атака от O₂**, **добра устойчивост на механични агенти**.

При съхранение на CR при стайна температура, се наблюдава макар и много бавно отделяне на HCl. Едновременно с отцепването на „активен“ Cl₂, се извършва и омрежване на молекулните вериги една с друга и промяна на механичните свойства.

б) Преработка на CR

Преди да се изработят смеси от CR, ако той е кристализирал, задължително е да се подгрее до $40 \div 50^\circ\text{C}$ за възвръщане на пластичността.

Тъй като двойната $-\text{C}=\text{C}-$ връзка е с висока реакционноспособност, то вулканизацията със S протича в много малка степен. Ето защо много по-ефективна е вулканизацията с метални оксиди (MeO) - смес от 5 мас.ч. ZnO и 4 мас.ч. MgO. При вулканизацията най-вероятно протичат йонни реакции с участието на лабилния алилов хлорен атом от 1,2-звената. Образоването на $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (етерни мостове) между молекулите на CR при вулканизация с MeO води до подобряване на

динамичните свойства на вулканизатите от CR. Именно при вулканизацията с **MeO** се получава не съвсем плътно omрежване на молекулните вериги и това е причината за запазване на достатъчно висока еластичност на получените на база CR лепилни филми и изделия.

Вулканизатите от CR се характеризират с добри еластични свойства. Поради кристализационната структура на CR, неговите вулканизати имат висока якост на опън.

в) употреба на CR:

• като база за изготвяне на лепила за обувната промишленост:

При използването на CR като база за лепила имат значение главно две негови свойства - неговата способност да вулканизира с помощта на **MeO** при обикновена температура и способността му да кристализира. За получаването на лепила-разтвори е важно и свойството му да се разтваря в ароматни въглеводороди (ксилен, толуен) и хлорирани въглеводороди (дихлоретан), а също и в смеси на етил-ацетат и бензин, на ацетон, бензин и толуен. Добрата му адхезионна якост се обяснява с наличието на полярните хлорни атоми.

За получаването на ПХЛ, CR се пластицира предварително на студени валци, внасят се при това металните оксиди и противостарителите, а след това се осъществява разтваряне в букет от разтворители (по възможност с по-ниска токсичност). В процеса на разтварянето, в състава се включват и подходящи смоли, които съдържат функционални групи, подобряващи лепливостта. Модифициращи смоли за тези лепила са: фенолни, алкидни, карбамид-формалдехидни, меламинови, естери на колофона, алкилфенол-формалдехидни и др. Освен това включването на смоли цели и подобряване на топлоустойчивостта на лепилата, поради което температурата на топене трябва да бъде в границите 70÷105°C. При изготвяне на каучукова смес за лепила трябва да се спазва последователност на ingredientите - например ZnO трябва да бъде въведен на последно място, за да се предотврати предварителната вулканизация в сместа. **MeO** подобряват кохезионните свойства и устойчивостта му на стареене.

Малка добавка от ПАВ подобрява омекрящата способност на лепилото, кохезионната здравина и еластичността. В ПХЛ се внасят и пластификатори, които подобряват не само еластичността, но и якостта на лепеното съединение.

Обикновено ПХЛ се използват с концентрация 23-25%. ПХЛ с описания състав се наричат **еднокомпонентни** и служат за свързване на кожени, вулканизирани каучукови материали и тъкани. За материали на база PVC, съдържащи по-големи количества пластификатори и силно намаслени кожени материали, еднокомпонентните ПХЛ се оказват неподходящи за тази цел. За по-здраво свързване на такива материали използват **двуконпонентни ПХЛ**, към които се добавя разтвор на полиизоцианати в ролята на втори компонент. Тези

полиизоцианати в ПХЛ осигуряват повишена здравина и топлоустойчивост на лепения шев. Вторият компонент се нарича още втвърдител или omрежител. Най-често това са триизоцианати, известни с названието десмодури. Използва се 20%-ен разтвор в метиленхлорид на Десмодур R (4,4',4"-трифенилметан триизоцианат) в количество 3÷10%. Изоцианатите поради omрежващата си способност се свързват както с CR, така и със смолата. Наличието на свободни **NCO**-групи дава възможност лепилния филм да се свърже чрез химични връзки и с функционалните групи от повърхността на субстрата, което повишава адхезията на филма.

• за изготвяне на материали за ходила на обувки:

Високата масло- и бензоустойчивост и устойчивостта на действието на киселини и основи правят CR подходящ за изготвяне на вулканизирани каучукови материали, предназначени за обувни ходила, използвани при специални условия на работа, например в нефтодобивната и химическа промишленост, както и гумени ботуши.

• други приложения:

За производство на маслоустойчиви изделия (ремъци, маркучи); кабелни изолации; автомобилни гуми; уплътнения; импрегнирани текстилни изделия, др.

2. Лепила на база полиуретани /PU/

Полиуретановите лепила /ПУЛ/ са **вторите по важност лепила за основно залепване в обувната промишленост**, също и с приложение в други отрасли. Те се прилагат в случаите, когато хлоропреновите лепила-разтвори не са в състояние да осигурят достатъчно здрав лепилен шев. Например, при лепене на материали на база PVC, където са налице голямо количество омекчители, при лепене на кожени материали с повишено съдържание на намаляващи вещества, при лепене на полиуретанови материали и детайли.

ПУЛ се отличават с **висока адхезия** към много материали (дърво, кожа, каучук, пластмаси, метали, стъкло) благодарение на полярните си изоцианатни групи -**NCO**.

Те притежават редица *предимства*:

■ дават устойчиви на влага, температура и разтворители лепилни шевове;

■ може да се втвърдят при t_{cr}° , при нагряване за кратко време и при невисоко налягане;

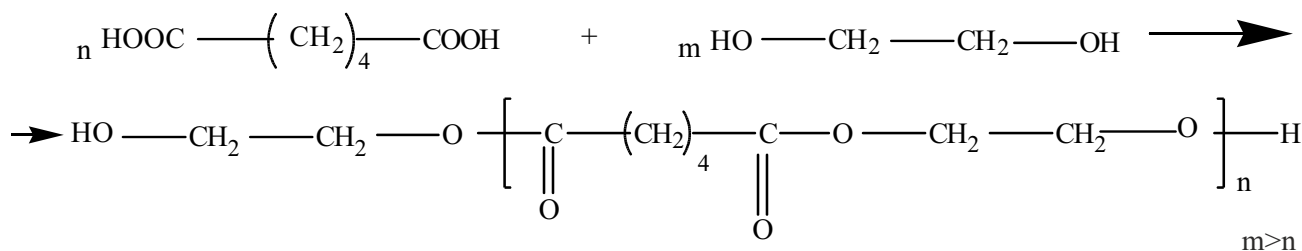
■ лепилните прослойки се характеризират с високи якостни показатели;

■ отличават се с дълготрайност;

■ висока атмосфероустойчивост.

Основният им недостатък е свързан с тяхната **токсичност**, дължаща се на изоцианатите.

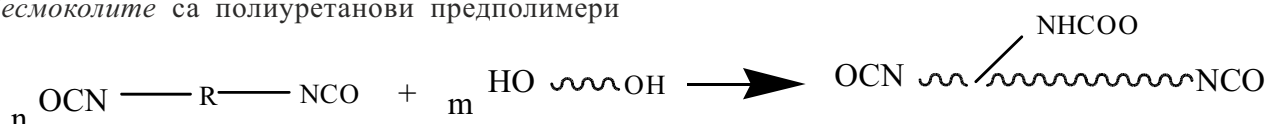
Лепилата на база ПУ са изградени преди всичко от **UR** (уретанови еластомери), получени при взаимодействието на дифенилметандиизоцианат (MDI) и от полиестерполиоли, получени в резултат на поликондензационен процес на адипинова киселина и диетиленгликол:



2.1. Лепила-разтвори на база ПУ

Полиуретановите лепила-разтвори (ПУЛ) представляват двукомпонентни разтвори, като единия компонент представлява разтвор на десмоколи. Десмоколите са полиуретанови предполимери

/ПУПП/, съдържащи свободни **ОН**-групи. За получаването на ПУПП се използва нискомолекулен дифенилметандиизоцианат /MDI/, който се взема в малък излишък и хидроксилсъдържащ компонент:



Ако $n > m$ ПУПП е с еластомерен характер. ПУПП не е лепило, въпреки че съдържа **ОН**-групи. За да се получи полиуретаново лепило е необходимо да се получи полимер с необходимата молекулна маса.

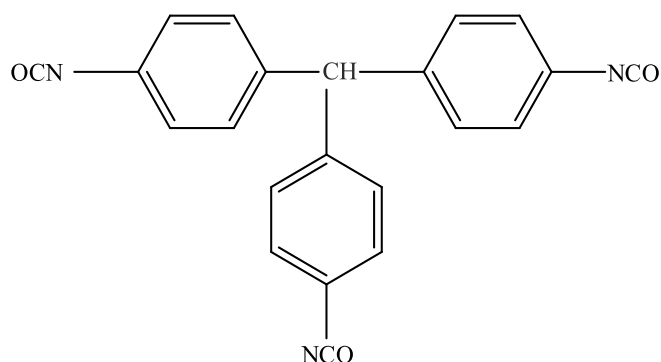
група да взаимодейства и с повърхността на субстрата.

Тези предполимери са разтворими в органични разтворители, например в смеси от ацетон и етилацетат, в етери, хлорирани въглеводороди, метилетилкетон и др. Така разтворен предполмера, се възприема като лепило. Но в този вид това лепило не може да изгради здрав и траен лепен шев, защото молекулната маса на предполимера не е достатъчно висока и не е налице достатъчна степен на омрежаване на полиуретановите вериги. Поради това преди употреба, към ПУЛ се добавя задължително втори компонент. Като такъв се използва триизоцианат (Десмодур R), т.е. 4,4',4'' - трифенилметантриизоцианат, който е 20%-ен разтвор в метиленхлорид:

При ПУЛ, крайният лепен шев е резултат от адхезионни сили, подобрени от **NCO**-групите и кохезионни сили, резултат от протичащите взаимодействия. Процесите се извършват във времето, в рамките на 3÷6 денонощия. Тези лепила основно се използват за залепване на почти всички материали в обувното производство. Постига се висока здравина на залепване, както на студено, така и при нагряване.

2.2. Лепила - дисперсии на база полиуретани

Тези лепила са разработени като алтернатива на лепилата-разтвори с оглед на токсичността им. Възможно е получаването на различни дисперсии. Полимерната дисперсия представлява многокомпонентна система, която се състои от полимерни частици с размер $1 \text{nm} \div 1 \mu\text{m}$ /дисперсната фаза/, диспергирани в дисперсна среда - H_2O . В ролята на дисперсна фаза могат да бъдат: ПУ, поливинилацетат, полиакрилати и различни синтетични каучуци (CR, NBR и др.). Изграждането на полимерната дисперсия се осъществява чрез емулсионна полимеризация на съответните мономери, при което на определен етап възникват полимерни дисперсии, наречени латекси.



Получаване на полиуретанови лепила-дисперсии става при по-специални условия, като съществуват два варианта за получаване: без и с добавяне на емулгатор. Много често се използва т.нар. ацетонен метод: уретановият полимер се разтваря в ацетон, разтвора се смесва с H_2O и след това ацетона се отделя и ПУ остава диспергиран във водата. Удължаването на веригата се осъществява или в ацетония разтвор или в разтвора ацетонвода.

След неговото добавяне започва взаимодействие по **NCO**-групите, при което се доизгражда макромолекулната верига за обезпечаване на еластомерни свойства. Третата **NCO**-група взаимодейства с други вериги и така се получава омержен лепилен шев, който е устойчив на действието на мазнини, масла, омекчители. Количеството на въведения втори компонент е приблизително 10% спрямо количеството на разтвора. Добавянето на триизоцианата има значение и за адхезионните свойства на лепилото, възможно е изоцианатната

Сами по себе си ПУ-дисперсии имат лепилни свойства, но всъщност за да се превърнат в лепила, към тях се добавят и други компоненти, в мас.ч.:

ПУ-водна дисперсия	40 ÷ 50
H_2O	36 ÷ 55
Емулгатор	2 ÷ 4
Стабилизатор/съгъстител/	3 ÷ 10

Емулгаторът и стабилизаторът се прибавят допълнително и тогава ПУ-дисперсия се превръща в лепило.

Предимства на тези лепила:

- осигуряват достатъчна здравина на залепване и не са токсични.

Недостатъци:

1) трудността за съхранение и транспорт; 2) при температура $< 5^{\circ}\text{C}$ лепилата губят свойствата си, т.е. те се утаяват и за да бъдат годни за употреба, транспортните средства трябва да бъдат снабдени с климатични устройства; 3) времето за сушене и формиране на лепилния филм е по-дълго от това при лепилата-разтвори (което не е рентабилно за технологичните процеси).

Синтетични термопластични каучуци (термоеластоласти) (ТРЕ)

Термоеластоластите (ТРЕ) са материали, които имат отношения на вулканизати, а се преработват като пластмаси. Те се характеризират със следните особености:

- 1) имат високо относително удължение като вулканизатите (до 300 %);
- 2) еластичната деформация е обратима като при вулканизатите;
- 3) характеризират се с добра студоустойчивост;
- 4) имат относителна добра устойчивост на стареене.

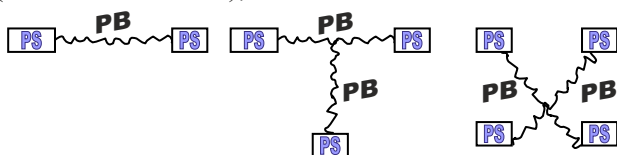
Тези материали имат следните прилики с пластмасите:

- не се вулканизират;
- не се прибавят към тях пълнители;
- разтворими са в органични разтворители и могат да се топят и поради това многократно да се използват;
- имат лоши динамични свойства.

ТРЕ представляват блок-съполимери от 2 вида блокове - едните са *гъвкави* (блокове от бутадиен или изопрен), а другите блокове са *твърди* (напр. полистирен). *Твърдите* блокове играят роля на възли в условно приета пространствена мрежа. Тъй като *твърдите* блокове са малки по обем, те изпълняват и ролята на пълнител.

Познати са 4 вида ТРЕ:

1. Стирен (твърди) - бутадиен или изопрен (гъвкавите блокове);



2. Полиуретани;

3. Полиолефини - полипропилен; EPDM или EPM;

4. Полиестери или полиетери.

I. Получаване на ТРЕ

Синтезът на ТРЕ се осъществява с помощта на катализатори, образуващи т.нар. живи вериги,

запазвайки способността да нарастват за неограничено време. В качеството на такъв тип катализатор се използват литиево-органични съединения, и се получават полимери с по-регулярна микроструктура на еластомерния блок.

При синтез на *бутадиен-стиренови* и *изопрен-стиренови* ТРЕ, отначало полимеризира стирена при $20-50^{\circ}\text{C}$, след това бутадиена или изопрена при $20-60^{\circ}\text{C}$ и отново стирена при $20-80^{\circ}\text{C}$.

В присъствие на халогенсъдържащи съединения е възможно да се образуват разклонени ТРЕ и звездообразни (радиални) полимери.

ТРЕ се получават така също и чрез поликондензация на предварително получени олигомери, съдържащи крайни функционални групи и чрез съполикондензация с използване на трети съмономер.

II. Вид и особености в структурата на ТРЕ. Свойства на ТРЕ.

Интересно и ценно свойства на ТРЕ и изделията от тях е, че притежават отлична здравина, без да бъдат химически вулканизирани, и това може да се обясни с особеностите в тяхната структура.

ТРЕ са триблокови съполимери, които могат да се представят с общата формула $A - B - A$. Полимерният твърд блок **A** може да бъде *полистирен*, *поли- α -метилстирен*, *полипропилен*, *полиметилметакрилат* и др. Средният блок **B** е еластомерен сегмент и може да бъде: *полибутадиен*, *полиизопрен*, *SBR*, *етилен-пропиленов каучук*.

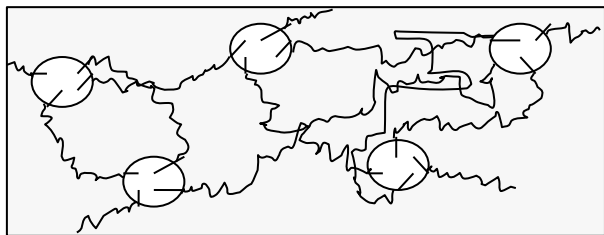
Съществуват блокови съполимери със следния състав:

- полистирен - *полибутадиен* - полистирен (СБС);
- полистирен - *полиизопрен* - полистирен (СИС).

Преходът от пластични към високоеластични свойства става в относително кратък температурен интервал. Вследствие на това такъв блоксъполимер в разтопено състояние се формува по обикновените начини, използвани за преработка на пластмаси (леене под налягане, екструзия), а след формуването и охлаждането придобива свойствата на вулканизиран каучук.

Върху физико-механичните свойства на ТРЕ влияят количеството свързан стирен, разпределението му в полимера, молекулната маса на блоковете, молекулно-масовото разпределение, микроструктурата на полидиеновия блок.

Всъщност един съполимер от типа $A - B - A$ е съставен от два хомополимера, чиито свойства са толкова различни, че те са термодинамически несъвместими. Тази несъвместимост фактически води до образуване на система, състояща се от различни фази, т.е. ТРЕ представляват **двуфазни системи**. Например, при съполимер СБС (стирен-бутадиен-стирен), където количеството на полисти-рена е под 40%, той образува т.нар. **дискретна фаза** в системата, като при това е равномерно и фино разпределен в цялата, непрекъснатата фаза на полидиена.



Фигура 40 Фазова структура на ТРЕ (стирен-бутадиен-стирен)

Както се вижда от схемата такава система се състои от много полистиренови блокове, които образуват т.нар. стъклообразни „домени“, които са разпределени в цялата каучукова маса от полибутадиен. Те са с извънредно малко размери.

При тази структурна картина е ясно, че всеки домен трябва да се счита като многостранна връзка, тъй като се явява начало или край на стотици еластомерни вериги. Всъщност те играят ролята на серни мостове във вулканизационната мрежа на каучуковите изделия. Освен това те имат и втора функция на подсилващ пълнител.

Що се отнася до свойствата на тези блокови съполимери, може да се каже, че те са вулканизирани каучуци при нормална температура, като притежават еластичност и отлични свойства при ниски температури.

Свойствата на блоковете съполимери (СБС) може значително да се изменят чрез изменение на съотношението стирен:бутадиен и чрез изменение на молекулната маса. При нарастване на стирена в ТРЕ до 30-40%, нараства съпротивлението на раздир, а при голямо съдържание на тези блокове намалява, като едновременно с това намалява еластичността и относителното удължение, повишава се остатъчното удължение, твърдостта на полимера и напрежението при малки удължения.

ТРЕ са недостатъчно стабилни на действието на топлина и атмосферни влияния, в това число и озон. Затова в ТРЕ се въвеждат антиоксиданти, светостабилизатори, антиозонанти. ТРЕ се съвместяват с други полимери и олигомери, обикновени каучуци, както и различни минерални пълнители и пластификатори.

III. Преработка на ТРЕ

Макар, че свойствата на термопластичните каучуци на база стирен-бутадиен-стирен, могат в значителна степен да се изменят посредством промяна на съотношението стирен: бутадиен, за задоволяване на изискванията при употребата им за различни цели понякога е желателно смесването им с други вещества: други полимери, пълнители и пластификатори - получават се т.нар. термопластични каучукови смеси.

Често използваните ТРЕ са тип „*Карифлекс*“: *TK-1000* - главно за изготвяне на лепила и *TK-4000* - основен полимер за изготвяне на различни смеси. Изготвят се под форма на гранули или трохи.

Основни възможни добавки за ТРЕ са: пластификатори (главно нафтонови масла) и някои полимери. При това полистиренът представлява ценна добавка, с която може да се регулира в значителна степен твърдостта на различните композиции.

Прибавянето на пластификатори регулира преди всичко течливостта на смесите, а прибавянето на полимери твърдостта им.

Що се отнася до пълнители като сажди, силикати и др., то те подобряват топлоустойчивостта и съпротивлението на радиер, увеличават твърдостта на сместа, но за сметка на течливостта. Включването им не се отразява върху якостта на готовите изделия. Оцветяването на смесите се извършва с неорганични пигменти или органични багрила, които имат достатъчна топлоустойчивост.

За получаването на тънки ходила се използват ТРЕ със съотношение полистирен: полибутадиен = 60:40, като се внасят на 40 мас.ч. полистирен 10 мас.ч. пластификатор, без минерални пълнители. Ходилата от ТРЕ запазват еластичността си до -20°C. Ценно тяхно предимство пред някои други полимерни материали са добрите им фрикционни свойства.

ТРЕ могат да се преработват по методи, които са приложими за термопластите (леене под налягане, екструзия, вакуумно формование, топлинно заваряване и др.), така и по методи, характерни за еластомерите (валцоване, каландриране и др.). Преработката на термопластичните каучукови смеси е възможна при $t^{\circ} > 150^{\circ}\text{C}$, когато обикновените каучукови смеси се вулканизират, а термопластичните тогава добиват подходяща течливост. ТРЕ образуват лесно течащи стопилки при нагриване, а при шприцване в студени форми те се втвърдяват и образуват еластични детайли. Правилно изтичане във формата се получава, ако t° на стопилката е между 160 и 220°C.

При обикновена температура термопластичните каучукови смеси и изделията от тях показват **доста високо удължение при късане, но ниско остатъчно удължение; висока еластичност; висока студоустойчивост; добри фрикционни свойства; сравнително малка плътност; достатъчна прозрачност; висока кохезионна здравина. Но материали на база ТРЕ трудно се лепят поради тяхната неполярна природа.** Важно значение имат ТРЕ на база полиуретани. Те се получават най-често от бутиленадипинат, дифенилметандиизоцианат и 1,4-бутилен-гликол. Преработват се в изделия чрез леене под налягане при 180-215°C.

IV. Области на приложение на ТРЕ

1. За изготвяне на формовани детайли

ТРЕ намират приложение в обувната промишленост - за изготвяне на формовани ходила за обувки. Освен това те притежават свойствата на каучуците при обикновена t° и запазват тези свойства и при ниски t° .

ТРЕ с голяма твърдост (70-75 Шор) представляват интерес за обувната промишленост, тъй като с успех заменят пластифицирания PVC. Поради това, че пластифицираният PVC не притежава достатъчно висока студоустойчивост, затова ходилата на база ТРЕ са пробили път при производството на **зимни обувки**. Те се използват и при изготвяне на обувки по метода леене под налягане с директно закрепване на ходилото към саята.

2. За изготвяне на лепила-разтвори и покрития Лесната разтворимост на ТРЕ в много разтворители дава възможност за производството на лепила, осигуряващи достатъчна здравина на залепване и притежаващи подходящ вискозитет. Те се използват за залепване на ходила и други детайли, изготвени също от ТРЕ.

За лепилата се използват няколко марки ТРЕ: *TK-1000*; *TK-1101*; *TK-1102* от групата на СБС и *TK-1107* от групата на СИС. Тяхната добра разтворимост в много разтворители като: бензен, толуен, о-ксилен, циклохексан, тетрахлорметан, етил-ацетат, се обуславя от сравнително ниската им молекулна маса. От това зависи и ниския вискозитет на разтворите им, дори при високо съдържание на твърди вещества.

При използването на ТРЕ за изготвяне на лепила съществено значение има възможността им да се смесват със синтетични смоли, които регулират лепливостта на получения адхезив.

За обувната промишленост има значение употребата на ТРЕ и като лепила-стопилки за спомагателно залепване. Това се обуславя преди всичко от термопластичните свойства на този вид полимери, а и от възможността за смесването им със смоли и пластификатори.

3. Като средство, повишаващо удароустойчивостта на PS и други полимери

Този ефект се постига при осъществяване на механично смесване на двата полимера. Особено значение има за получаването на т.нар. удароустойчив полистирен.

ТРЕ притежават изключително ценни свойства, което ги прави незаменим материал за обувната промишленост.

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 высокомолекулярных 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. Незнакомова, 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. Воровъев, Технология полимеров, 1971
- [26] М. Пешева, Химия и физика на суровата кожа и дъбилните вещества, 1982
- [27] Д. Иванова, М. Колева, Технология на кожата - 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

СТРУКТУРА И ЦВЯТ В ДИЗАЙНА НА ТЕКСТИЛ И ПОВЪРХНОСТИ: ОТ НАНОСТРУКТУРИ ДО МАКРОСТРУКТУРИ

Дафна СТОИЛКОВА

Национална художествена академия - София, Факултет за приложни изкуства,

Катедра Текстил - изкуство и дизайн

Бул. Г. М. Димитров 100, София 1700, България

e-mail: dafna.stoilkova@nha.bg

РЕЗЮМЕ

Цветът е съществен компонент на дизайна на почти всички произведения от човека продукти. Създаването на цветност в текстила и повърхностите традиционно става чрез прибавяне пигменти и багрила, а в някои случаи чрез обезцветяване. Някои от пигментите, багрилата, обезцветяващите вещества и спомагателни материали са токсични. Индустриалните процеси на оцветяване могат да бъдат вредни както за участващите в процеса хора, така и за околната среда. Цветовете, постигнати чрез оцветители, често са неустойчиви във времето, което се отразява върху циклите на производство и потребление на текстилни изделия.

Възможно ли е да се постигне цвят без пигменти и багрила? В природата редица цветове се дължат не на пигменти, а на нано- и микроструктурирането на материалите. Примери откриваме у редица насекоми като пеперуди и бръмбари, растения, иризиращи субстанции като опали, кристали, перли и т.н.

Днес този тип нано- и микроструктури са основа на редица практически изследвания в сферата на нанотехнологиите, целящи да създадат нови методи за трайно структурно оцветяване на текстил и повърхности. Идеята е чрез структуриране на самите изграждащи текстила материали или чрез наноструктурирани покрития върху текстил да се постигнат методи за екологично устойчиво оцветяване.

Терминът „структурно оцветяване“ означава създаването на разнообразни цветове и оптични ефекти на видимо ниво чрез невидими микро- и наноструктури. Интересна е интерпретацията на израза „структурно оцветяване“ и в друг аспект: създаване на оптичен ефект, наподобяващ иризация, чрез съчетаване на пигментно оцветени елементи и видими макроструктури. Такъв тип визуални ефекти произлизат от техники като лентикулярен печат. Днес технологията за 3D принтиране предоставя възможност за добавяне на макроструктури върху традиционен текстил с цел постигане на интригуваща естетика чрез привличащи погледа оптични ефекти.

Този доклад цели чрез преглед на актуални разработки за структурно създаване на цвят от нанониво до макрониво да анализира функционални и естетически аспекти на взаимоотношението между цвят и структура, които вдъхновяват нови идеи и методи за дизайн на текстил и повърхности.

STRUCTURE AND COLOUR IN THE DESIGN OF TEXTILES AND SURFACES: FROM NANOSTRUCTURES TO MACROSTRUCTURES

Dafna STOILKOVA

National Academy of Art, Faculty of Applied Art, Textile Art and Design Department
100 G. M. Dimitrov Blvd., 1700 Sofia, Bulgaria
e-mail: dafna.stoilkova@nha.bg

ABSTRACT

Colour is an essential component of the design of almost all man-made products. The creation of colour in textiles and surfaces has traditionally been achieved by the addition of pigments and dyes, and in some cases by decolourisation. Some of the pigments, dyes, discolouring agents and auxiliary materials are toxic. Industrial dyeing processes can be harmful to both the people involved and the environment. Colours achieved through dyes are often unsustainable over time, affecting the production and consumption cycles of textile products.

Is it possible to achieve colour without pigments and dyes? In nature, many colours are due not to pigments but to the nano- and micro-structuring of the materials. Examples are found in many insects such as butterflies and beetles, plants, iridescent substances such as opals, crystals, pearls, etc.

Today, this type of nano- and micro-structures are the basis of a number of practical studies in the field of nano-technology, aiming to create new methods for permanent structural colouring of textiles and surfaces. The idea is to achieve methods for environmentally sustainable colouring by structuring the textile building materials themselves or by nano-structured coatings on textiles.

The term “structural colouring” means the creation of a variety of colours and optical effects at a visible level through invisible micro- and nano-structures. Another interesting interpretation of the term “structural colouring” is the creation of an optical effect resembling iridescence by combining pigment-coloured elements and visible macro-structures. This type of visual effect comes from techniques such as lenticular printing. Today, 3D printing technology allows for the addition of macro-structures to traditional textiles in order to achieve intriguing aesthetics through eye-catching optical effects.

This paper aims, through a review of recent developments for structural colour creation from the nano-level to the macro-level, to analyse functional and aesthetic aspects of the relationship between colour and structure that inspire new ideas and methods for textile and surface design.

1. Въведение

Цветовете, един от най-забележителните феномени в нашия свят, възникват чрез взаимодействието между материя и светлина, а възприятието им включва и зрител. [1] Тази система е зависима от много обстоятелства. Когато няма светлина, материята продължава да съществува, а цветовете изчезват. Когато има светлина и материя, съществуват много цветове, някои от които са видими за човека, а друга част остава непознаваема за сетивния ни апарат. Цветовете, достъпни за нас, обхващат всеки един аспект от живота ни и оказват влияние върху световъзприятието ни, а оттам и върху начина, по който мислим и се чувстваме. В дизайн работата с цвят е метод както за постигане на естетика, така и на функционалност. В изкуството често цветът играе ключова роля, за да въздейства върху сетивността на зрителя. Както творецът, така и зрителят биват провокирани от емоционалното въздействие на цвета и други оптични феномени. Сякаш интуитивното усещане, че тези феномени са само игра на светлина и материя, е начин човек да се свърже на по-дълбоко ниво както с външния, така и с вътрешния си невидим свят. [1]

В природата цветовете се създават посредством пигменти и структури. Някои автори класифицират като източник на цвят и биолуминесценцията. [2]

1.1. Пигменти и оцветители

Пигментът се дефинира като „вещество, което изглежда в определен цвят, защото избирателно поглъща светлина с определена дължина на вълната.“ [3] От физиката знаем, че този принцип се отнася до всеки цвят, който виждаме. Какво прави пигментите по-различни от всички други цветни вещества? „Въпреки че много материали притежават това свойство, пигментите с практическо приложение са стабилни при нормални температури и имат висока сила на оцветяване, така че е необходимо само малко количество, за да се види цветът, когато се използва върху предмети или се смесва с носител.“ [3]

Цветът на пигментите се дължи на формата на молекулата им, която определя още на атомно равнище начина, по който те поглъщат и пропускат определени светлинни вълни. Този

механизъм на взаимодействие със светлината определя техния видим цвят. „Молекулите на боята или оцветителя поглъщат определени честоти и отразяват обратно или отразяват други честоти до вашето око.“ [4] Пигментите, както и да бъдат подредени в органична или неорганична материя под въздействието на природни механизми, запазват формата, структурата на молекулата си, която определя свойството да бъдат възприемани от човешкото око в определен цвят. Това, което прави едно вещество подходящо да бъде пигмент, е стабилността на молекулата му, която позволява тя да бъде пренасяна от едно място на друго, запазвайки свойството си да бъде видима в определен цвят. Това важи и при нанасянето на пигмента върху или прибавянето му към създадени от човека материали.

Аналогичен е механизмът на създаване на цвят чрез багрила. В статията „Структура и свойства на оцветители и пигменти“ [5] авторите Ашок Кумар и колегия дефинират основните разлики между пигменти и оцветители по следния начин:

„Както багрилата, така и пигментите изглеждат оцветени в резултат на поглъщането на някои дължини на вълните на светлината в по-голяма степен от други.“ [5] И при пигментите, и при багрилата с течение на времето може да се забележи промяна в цвета, дължаща се на промяна в химичния им състав под въздействие на външни фактори като светлина, топлина, въздух, влага и т.н. „Основната разлика между багрилата и пигментите е, че размерът на частиците на пигментите е много по-голям в сравнение с багрилата. Поради този малък размер на частиците багрилата не са устойчиви на ултравиолетовите лъчи, докато пигментите са устойчиви на ултравиолетовите лъчи.“ [5] Друга основна разлика е начинът на прибавяне на пигменти и багрила към даден материал: „Багрилата, след като се разтворят в течност, се абсорбират върху материала, докато пигментите правят суспензия с течност, която се свързва с повърхността на материала.“ [5] Докато багрилата са водоразтворими, което ги прави подходящи за багрене на текстил, то пигментите най-често са водонеразтворими и нанасянето им изисква допълнителни вещества - свързватели, пълнители и др.

Общото между пигментите и оцветителите е, че те са вещества под формата на молекули и самата структура на тези молекули определя отношението им със светлината, а оттам - и цвета им. По този начин създаваните от тях цветове също са структурни, което важи за всяко вещество в материалния свят, но цветът им е обвързан с формата на самата молекула. Цветът на тези молекули е до голяма степен независим от структурирането им на следващи равнища, т.е. как те са разположени в живата материя или как ще бъдат интегрирани в или пренесени върху създадени от човека материали. Съдържанието на такива молекули в природни и създадени от човека материи създава цветност у даденото вещество. По този начин собствената молекулна структура на пигментите и оцветителите ги прави надеждни и лесно приложими към много материали, в това число текстила и повърхностите.

1.2. Структурен цвят

За разлика от пигментите, при които структурата на молекулата създава цвета, структурният цвят се поражда от разнообразни структури на микро- и нанониво. По този начин вещества, които в състава си нямат пигментни молекули, например целулоза, могат да придобият различни цветове в зависимост от това как са структурирани на микро- или нанониво.

Една от добре формулираните дефиниции е дадена от Кристина Луиджи: „Структурните цветове, за разлика от тези, които се получават от пигменти или оцветители, възникват в резултат на физическото взаимодействие на светлината с биологични наноструктури.“ [6, р. 43] Структурните цветове са „създадени от микро- или наноструктури, и са ярки и ослепителни“. [2] Докато цветове, постигнати с пигменти и оцветители, могат да бъдат много наситени и ярки, те не са брилянтни, блестящи по начина, по който структурните цветове са. Яркостта и брилянтността на вторите се дължат на взаимодействието им със светлината, която е по-различна от взаимодействието на пигментите: „Пигментният цвят се получава от селективното поглъщане на светлината от електроните на пигментите, докато структурният цвят е резултат от селективното отразяване

не на светлината чрез интерференция, дифракция и разсейване.“ [7] Именно отразяването на светлината поражда специфичните за структурните цветове ефекти като иризация, перлен блясък, метален блясък.

Физическата форма на структурата се характеризира чрез пространствените отношения между изграждащите компоненти, пропорциите им, разположението им един спрямо друг, отстоянията помежду им. Тази форма създава условия за отразяване и пропускане на различните дължини на светлинните вълни, което е определящо цвета. Поради тази причина структурните цветове не се променят с времето, докато самата структура не бъде разрушена. Структурно оцветена органична материя запазва цвета си дори след като вече не е жива. Например екземпляри на плодовете на африканското растение „мраморни зрънца“ (анг. marble berry, лат. *Pollia condensata*, *Фигура 1*), откъснати преди повече от 100 години, и до ден днешен са в ярко син цвят. [6]



Фигура 1 „Мраморни зрънца“ (*Pollia condensata*).

Синият цвят на плодчетата се дължи на микроструктурата на повърхността им.

Фотография: Juliano Costa; Източник:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pollia.jpg>

В природата цветът често е комплексно получен чрез съчетаване на пигментация и структурно оцветяване.

1.2.1. Иризация

Частен случай на структурните цветове са иризиращите. „Иризацията е визуална характеристика на повърхности, които променят цвета си в зависимост от ъгъла на наблюдение. Терминът произхожда от латинското и гръцкото “ирис”, което означава дъга, и се отнася за гръцката богиня Ирис, която е олицетворение на дъгата и пратеник на боговете (Barnhart & Steinmetz 1988).“ [8 p. S115]

Самите иризиращи повърхности не се променят. Променя се пространственото отношение наблюдател - обект, а чрез него - и ъгълът, под който попадащата върху иризираща повърхност светлина се отразява към окото на зрителя. По този начин наблюдателят възприема различни цветове, породени от различните страни на една и съща иризираща структура.

„Иризацията е явление, което е завладявало умовете на хората през вековете: от Аристотел (350 г. пр.н.е., английски превод на *Historia Animalium*, 1965 г.), Нютон (1730 г., ново издание 1979 г.) и Дарвин (1859 г., 1871 г.) до съвременни учени, художници и преподаватели в различни области.“ [9]

Иризацията завладява съзнанието, поставяйки под въпрос какво значат понятия като пасивно и активно, статично и динамично. „Активността“ на иризиращи структурни цветове се създава чрез интеракция обект - субект. Подобно на кинофилм, който е статичен, когато лентата не се движи, цветовете на иризиращата структура също са статични. Динамиката на цвета се произвежда активно във възприятието на зрителя или чрез собственото му движение, или чрез движението на иризиращия обект. „Активната“ промяна на цвета съществува само в моментите на интеракция, разкривайки пълния цветови потенциал.

Иризацията не може да се класифицира като оптична илюзия, тъй като обектът действително проявява различни цветове. Илюзията се състои само в това, че тези цветове сякаш „оживяват“, задвижвани от невидима вътрешна сила. В известен смисъл такава сила наистина съществува: тя е „магическата“ микро- или

наноструктура на тези цветове, която чрез своята същност разкрива многоспектърни пространства, приканвайки зрителя да погледне навътре в самия обект и същевременно в себе си.

1.2.1.1. Функционалност на иризиращите цветове

Природата е създала най-различни механизми за активна промяна на цвета на живите организми в съответствие с околните фактори. Например при представители на семейство главоноги - октоподи, калмари и сепии - тялото мигновено може да смени окраската си посредством промяна на формата на дермални клетки, съдържащи пигменти. [10] Друга възможност за промяна на цвета се среща при тъкани, съдържащи иризиращи микро- и наноструктури. В някои случаи организмите активно променят цвета си чрез комбинирана промяна на клетки, съдържащи пигменти и на клетки, съдържащи иризиращи структури. В други случаи промяната на цвета е пасивна: иризиращи структури, които не променят формата си, като криле на пеперуди и пера на птици, създават илюзия за динамично променящ се цвят, когато са кинетично активирани чрез движение.

Статията „Иризация: функционална перспектива“ [8] систематизира редица изследвания на този феномен в областта на флората и фауната, включваща многобройни видове бръмбари, пеперуди и други насекоми; птици, риби, безгръбначни и пр. Авторите са класифицирали функционалностите, предоставени чрез механизма на иризация, в две основни категории. Първата е визуална комуникация, включваща разпознаване на вида, пола и възрастта; избор на партньор; интеракция в бойни условия; механизми на полова селекция чрез честни модели на сигнализация, усилване на характеристиките, сензорно задвижване; ориентация и групиране в ята; избягване на хищници чрез механизми като мимикрия и камуфлаж, заблуда на противника и предупредително оцветяване. Втората се състои от некомуникативни функции, включващи регулиране на температурата; намаляване на триенето; водоустойчивост; подсилване; предпазване от светлина и подобряване на зрението.

Организмите, при които се среща иризация, са развили този механизъм в синхрон с условията, в които са еволюирали. Функционалността и красотата вървят ръка за ръка в природата.

При човека текстил и повърхности с ефект на иризация също изпълняват комуникативна функция като част от визуалния код на облеклото, привличайки вниманието. Би било интересно да се проучат по-задълбочено начините, чрез които природните механизми на иризация създават функционалности като терморегулация и водоустойчивост. Това би дало идеи и насоки за създаване на нови видове многофункционален текстил и повърхности.

2. Създаване на цвят чрез наноструктури: биомиметичен подход

Биомимикрията е метод за създаване на материали, структури, повърхности, предмети, процеси и т.н. чрез имитация на природни механизми. Този метод се прилага в редица сфери, свързани с материалната култура на човек, от такива, занимаващи се с материята на нанониво, до сфери като архитектура. Постигането на цветове чрез имитация на механизмите на структурните цветове в природата е пример за биомиметичен подход в дизайна на текстил и повърхности.

2.1. Наноструктуриране на текстилни нишки: Morphotex®

Текстилът Morphotex®, създаден от японската компания Teijin® Fiber Corporation през 2005 г., е първият в света, който използва единствено структурно оцветяване за да постигне деликатно преливащ синкав цвят. Вдъхновен е от природния механизъм на иризация, придаващ блестящия ярко син цвят на крилетата на южноамериканската пеперуда Morpho (*Фигура 2, 3*). „Това са влакна с ламинирана структура, която е възможна благодарение на нанотехнологиите, а дебелината на ламинирането се контролира в порядъка на нанометри за оптично разработване на цветовете.“ „Цветовете му се променят в зависимост от силата и ъгъла на светлината,

което създава елегантна текстура и блясък с прозрачност, сякаш са взети от дъгата. Затова Morphotex® е подходящ за текстил, интериор и материали.“ [11] Материалът, от който „първите в света структурни хромогенни влакна“ (хромогèнен: който създава цвят - бел. авт.) Morphotex® са изработени, е синтетичен, без добавени оцветители и пигменти. „Тънки филми с дебелина 70 nm, състоящи се от полиестер или найлон, се ламинират редувайки се в 61 слоя, като чрез прецизно контролиране на дебелината на слоя в зависимост от дължината на видимата вълна могат да се развият четири вида основни цветове, като червен, зелен, син и виолетов.“ [12]. Този тип структуриране на нишката създава отношението на материала със светлината, което резултира в цвят.

Създателите описват Morphotex® като „нанотехнология, базирана на структурния принцип на цветовете на пеперудата Morpho, използваща слоеве от полиестерни влакна, подредени така, че да произвеждат цвят при попадане на светлинни лъчи. Това е екологична технология, която не изисква нито багрила и пигменти, нито вода и енергия, които обикновено се консумират в процеса на багрене. Освен това вече няма безпокойство за кожни раздразнения, които могат да бъдат причинени от агресивни пигменти или багрила. Понастоящем MORPHOTEX се използва във висококачествени облекла, бои и козметика. Като технология, чувствителна и към човечеството, и към околната среда, MORPHOTEX е тъкан на бъдещето.“ [13]

През 2009 г. модната дизайнерка Донна Сгро (Donna Sgro), работеща в Сидни, Австралия, създава рокля от този текстил (*Фигура 4*), която презентира по време на Седмицата на модата в Токио. Моделът, чиято кройка създава алюзия за пеперудата, вдъхновила структурната манипулация на текстила, става емблематичен за текстила Morphotex® и е част от колекциите на Лондонския музей на науката и на организацията „Биомимикрия Европа“ (Biomimicry Europa). [14]



Фигура 2 Пеперуда *Morpho menelaus huebneri*; мъжки екземпляр; гръбна страна.

Фотография: Didier Descouens

Източник: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Morpho_menelaus_huebneri_MHNT_Male_Dos.jpg



Фигура 3 Иридисцентния цвят на крилетата на пеперудата *Morpho sulkowskyi* (горе) и нано-структурата, която го създава (долу).

Фотография: Radislav A. Potyrailo et al.

Източник: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Morpho_sulkowskyi_wings.jpg



Фигура 4 Рокля от текстила Morphotex®, дизайн на Донна Сгро, 2009 г.
Източник: <https://donnasgro.com/Morphotex-Dress>

2.2. Наноструктурирани покрития: структурно оцветяване на текстил

Докато при текстила Morphotex® цветът е функция на структурата на самите нишки, интерес предизвиква идеята за разработване на структурни оцветители с различни цветове, които да бъдат нанасяни върху текстил, подобно на традиционните багрила.

През 2014 г. екип от учени от САЩ и Китай разработват методи за структурно оцветяване чрез покритие на полиестерен текстил с наносфери от фотонни кристали. В процеса на нанасяне на покритието текстилът се потапя в колоиден разтвор (който се състои от частици от една субстанция в друга субстанция – бел. авт.), съдържащ наносферите. Те се закрепват към повърхността на текстила и се самоподкрепват в наноструктури, които взаимодействат със светлината, създавайки цвят. „Регулируемите структурни цветове в цялата видима област ... могат да бъдат регулирани чрез контрол на диаметрите на наносферите и

ъглите на гледане.“ [15 p. 41750 (1 of 9)]
Различни цветове са възможни, като възприеманите от окото нюанси зависят от размера на наносферите и подредбата им в цялостна структура.

„... рядко се съобщава за изследвания, свързани с фотонни кристали върху текстил за получаване на структурни цветове. В сравнение с гладките, компактни и хидрофобни повърхности на твърдите субстрати, текстилът е с сложен облик на повърхността, като по-груби и променливи повърхности, много пролуки между влакната, нишките и т.н.“ Текстилът е материал, който е предизвикателен за структурно оцветяване, тъй като неговата същност е да бъде в постоянно движение, въздействайки с тялото на носещия го, както и с околната среда. [15 p. 41750 (2 of 9)]

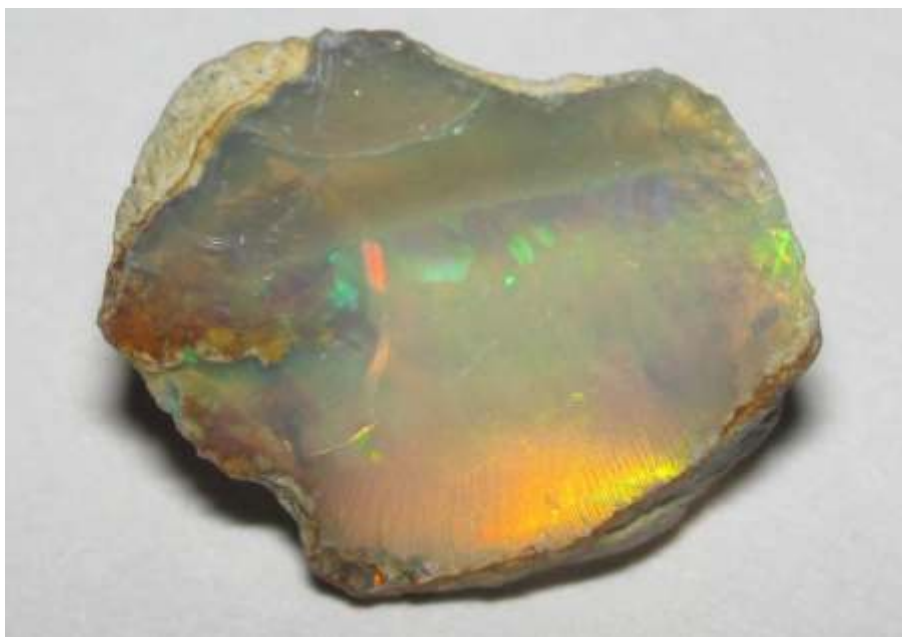
През 2016 г. част от този екип от Китай продължава експерименти с други материали – създавайки филм от наночастици от силициев диоксид и полимер (polyethylenimine – PEI),

който играе ролята на свързвател, върху текстил от полиестер. [16 р. 296] Изпробвани са различни по размер наночастици, както и различен брой слоеве филми. Учените експериментират и с други разтвори от подобни вещества (фотонни кристали и свързващи полимери), изпробвайки ги върху два вида текстил – полиестер и естествена коприна. От тези експерименти, заедно с натрупан опит от други учени, е извлечен следният принцип: чрез контролиране на условията на производство като време, температура и допълнителни материали, диаметърът и еднаквият размер на микросферите може да се регулира, а това е съществено за постигане на точно определен цвят. Изследването на така образуваното нанопокритие показва, че микросферите от фотонни кристали се самоорганизируют в компактни периодични структури, подобно на атомите в кристална решетка.

Друга разработка на структурен цвят чрез наночастици от силициев диоксид е на учени от Китай и Великобритания. В публикацията си авторите назовават като източник на вдъхновението си опалите: „Естественят скъпоценен опал (Darragh et al. 1976), [който] се състои от периодична наноструктура с висока степен на подреденост на наночастици от силициев

диоксид (SNPs), е вероятно най-старият и най-известен пример за на фотонни кристали, показващи структурни цветове.“ [17]

Опалът (*Фигура 5*) е минералоид с аморфен строеж, който се състои от малки сферични частици силициев диоксид (*Фигура 6*) и водно съдържание, достигащо до 21%. [18] „Понякога в опала сферите на силициевия диоксид се събират заедно по подреден начин, като се подреждат в симетричен повтарящ се модел в аморфната структура. Сферите варират по размер и количество. Агрегацията на тези ориентирани силициеви сфери е причината да се наблюдава игра на цветове в опала. Играта на цветовете се получава, защото светлината, която влиза в опала, преминава през пролуките между силициевите сфери. Когато светлината преминава през тях, тя е принудена да се огъне, за да се вмести в празнината; този ефект на огъване разделя светлината на цветовете от спектъра. Цветът, който се вижда, зависи от размера на пролуката между сферите, който е пряко свързан с размера на самите сфери, които са с размер само няколко стотин нанометра.“ [19] Подобен тип структури, които са функционални на нано-равнище, могат да бъдат интересни за приложение в сферата на дизайна и в по-голям, видим мащаб.

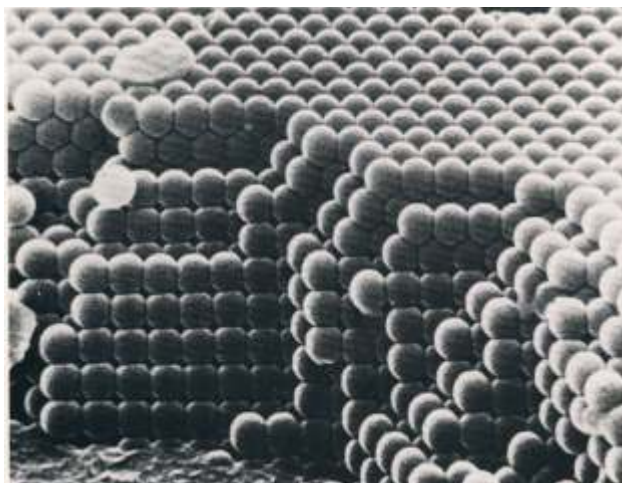


Фигура 5 Скъпоценен опал от Етиопия.

Фотография: James St. John

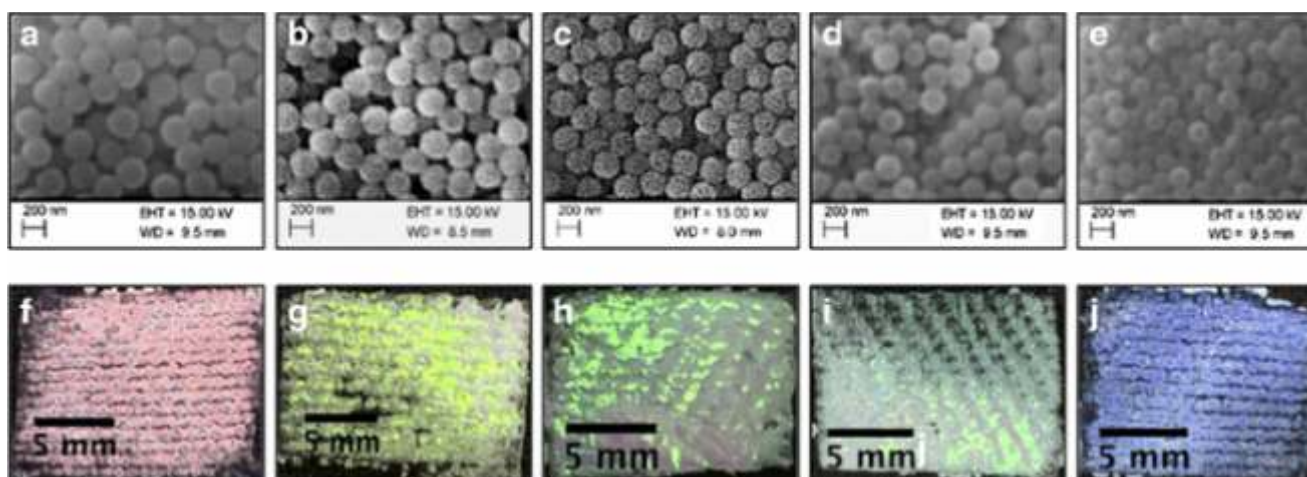
Източник:

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Precious_opal_\(Shewa_Province,_Ethiopia\)_3_\(30031747362\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Precious_opal_(Shewa_Province,_Ethiopia)_3_(30031747362).jpg)



Фигура 6 „Сканираща електронна микрография на аморфни сфери от силициев диоксид, най-гъсто разположени в австралийски огнен опал“ [20]

Фотография: Hans-Ude Nissen; Източник: http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/aam/opal.htm



Фигура 7 Изображение, показващо връзката между различно структурирани микро-сфери (SiO_2), вдъхновени от структурата на опал, и структурния цвят, получен при нанасянето им върху текстил.

Автори: Weihong Gao, Muriel Rigout & Huw Owens

Това изображение е от статията

“The structural coloration of textile materials using self-assembled silica nanoparticles”,

DOI 10.1007/s11051-017-3991-7 [17]

Адаптирано под лиценз (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Разгледаните разработки за структурен цвят представят изследвания върху покрития от различни наночастици като фотонни кристали, силициев диоксид и др. Общото помежду им е принципът на действие: едно и също вещество се използва за постигане на различни цветове чрез вариране на размера на наночастиците (**Фигура 7**). Някои изследователи намират, че функционалността на подобни нано-покрития не се изчерпва с цветност: „В допълнение към структурните цветове, базирани на тези нано-покрития, разработването на функционални и интелигентни текстилни материали, като

чувствителни към влажност, реагиращи на натиск и се очаква да се появят гъвкави материали на текстилна основа, устойчиви на радиация.“ [16 p. 296]

През последните години имитацията на природния механизъм на структурен цвят в опалите и подобни структури от света на живите организми е основа за редица изследвания с цел постигане на нови методи за структурно оцветяване на текстил и повърхности. Паралелно с това се проучат и други начини структурното оцветяване да се утилизира.

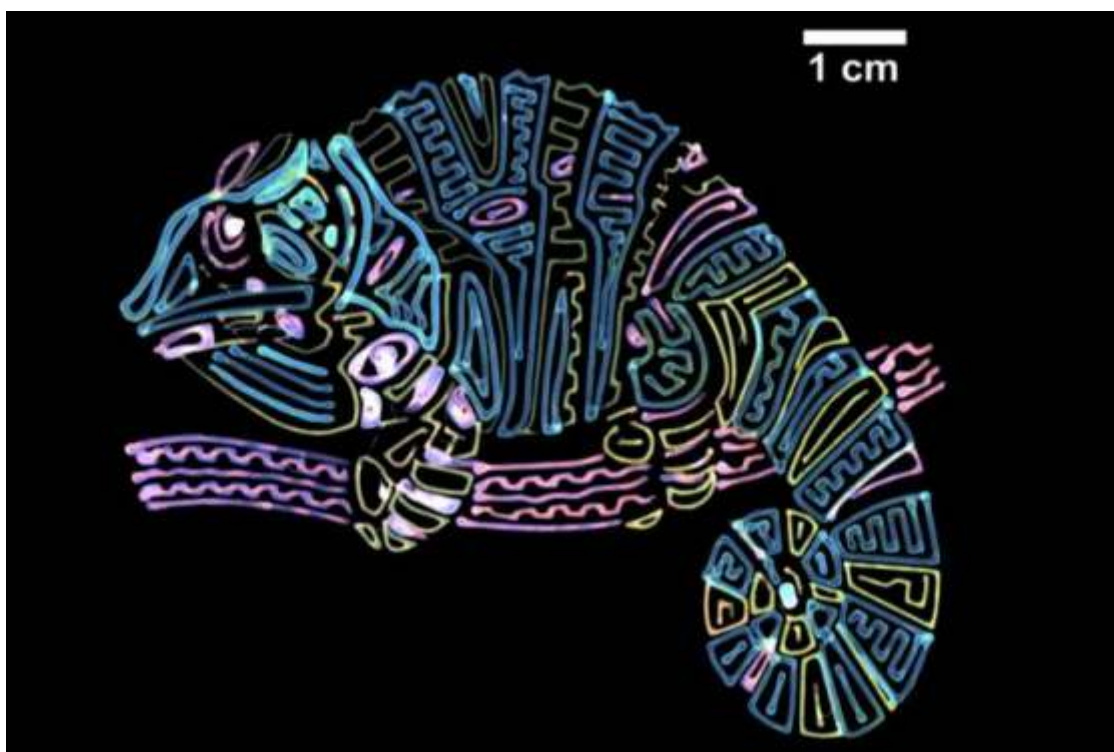
2.3. Наноструктурирано „мастило“ за 3D принт с регулируем цвят

Структурното оцветяване на повърхности е интересно за сферата на 3D принтиране. През 2020 г. екип от учени от Университета в Илинойс, САЩ разработва материал за 3D принт, който придобива определен цвят спрямо условията, при която е принтиран (*Фигура 8*). [21] Материалът, който авторите наричат „мастило“, е комбинация от полимери и „бутилко-видни“ фотонни кристали. Този „...модифициран процес на 3D принтиране осигурява универсален подход за производство на множество цветове от едно мастило“. [22]

Ръководещата проекта Ин Дяо (Ying Diao) анализира методите „за възпроизвеждане на тези ярки цветове в полимерите, използвани за производство на продукти като екологични бои“, стигайки до извода, че е нужен „прецизен контрол на синтеза и обработката на полимерите, за да се образуват невероятно тънки, подредени слоеве, които създават структурния цвят, какъвто виждаме в природата“. [22] Според съавтора на проекта Дамиен Гироне (Damien Gironnet) най-предизвикателно при синтеза на полимери е „счетаването на прецизността, необходима за подреждане в наномасщаб, с производството на големи

количества материал, необходими за процеса на 3D принтиране.“ [22] За постигането на структурен цвят е необходимо създаване на миниатюрни структури, които са невидими за човешкото око и които са много по-малки от мащабите, в които работят 3D принтерите. Това изследване създава процес на „прецизно направляване на подредбата на материала по време на (...) процеса на принтиране“, което чрез „модулиране на скоростта на печат и температурата на леглото по време на директен 3D принт“ на „мултиграмов мащаб“ (масщаб, по-голям от един грам - бел. авт.) резултира в контролирано „настройване на оптичните свойства“ на материала. [21 р. 2] „Контролът върху скоростта и температурата на отлагане на мастилото ни позволява да контролираме скоростта на сглобяване и дебелината на вътрешния слой в наномасщаб, което обикновеният 3D принтер не може да направи“, казва съавторът Биджал Пател (Bijal Patel). [22]

Този материал, все още в началната фаза на развитието си, предлага многообещаващ метод за 3D принт на многоцветни структури от един и същ материал, който е едновременно изграждащ и оцветяващ. Потенциални приложения са 3D принт на текстил и повърхности, както и 3D принт върху традиционен текстил.



Фигура 8 Материал за 3D принт, чийто цвят може да бъде настроен според условията на принтиране. Фотография: Diao Research Group; Източник: <https://blogs.illinois.edu/view/6367/809468>

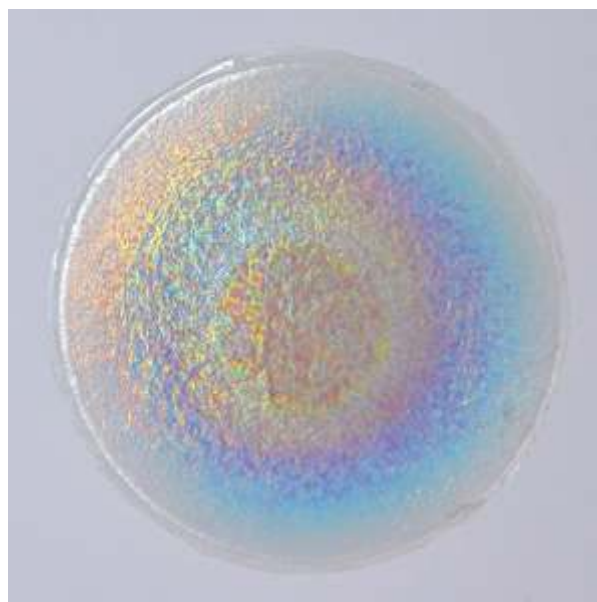
2.4. Структурно оцветени пайети от целулоза

Все още в експериментална фаза, наноструктурирането е интересен метод както за оцветяване на текстил, така и за оцветяване на материали, традиционно използвани за приложения към текстил.

През 2019 г. дизайнерката Елиса Брунато (Elissa Brunato) и учените Хялмар Гранберг (Hjalmar Granberg) и Тифани Албитол (Tiffany Abitbol) от Шведския изследователски институт (RISE) създават био иридисцентна пайета (*Фигура 9, 10*), „блестящо мънисто, изработено от естествена целулоза“. [23] Целта е да се създадат екологично устойчиви, биоразградими материали за украса на текстил, които да бъдат алтернатива на използваните днес пайети от пластмаса. В интервю Брунато разказва за процеса на създаване на пайетите, който започва с отглеждането на изходните материали, от които се произвежда целулозата. Целулозата е естествен био-полимер, от който, чрез преработка, се произвежда текстил като ацетат и вискоза. „Целулозата е един от най-разпространените полимери на Земята. Тя е

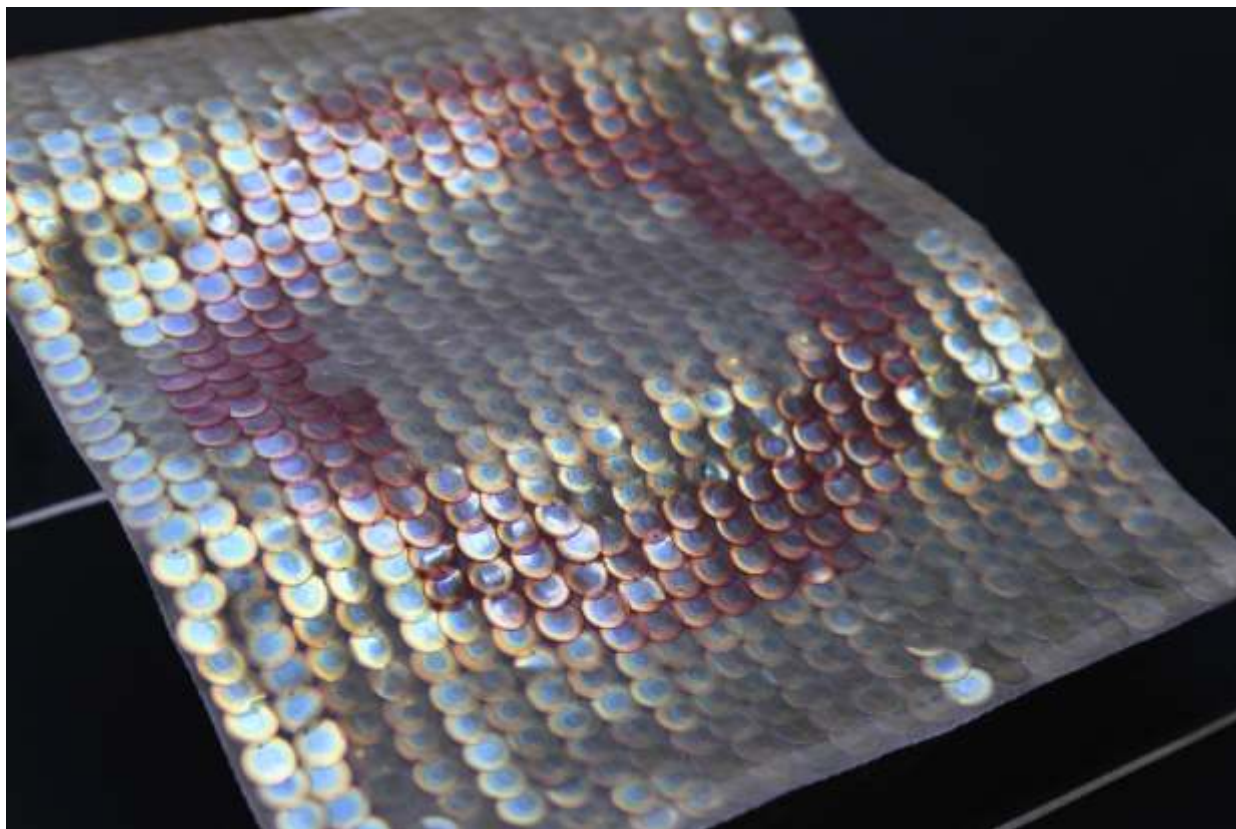
една от основните съставки, от които са изградени растенията, и може да се извлече от всякакъв вид дървета.“, казва Брунато, допълвайки, че бъдещите източници на целулоза могат да бъдат дори водорасли, изхвърлен деним или хартия. Целулозата се среща в различни форми. Брунато и екипът от учени работят с целулоза с кристална структура, за която е характерно да „пречупва светлината и прави пайетите естествено блестящи, без да е необходима химическа обработка“. Начинът на изработка на пайетите е приготвяне на течен разтвор от целулоза, който се поставя в калъпи, чиито форми могат да бъдат най-различни. Втвърдяването отнема около ден, а „материалът образува много здрави връзки, пайетите са леки и използват много малко целулоза на пайета.“

В контекста на този и други примери е интересна идея да се проучи как структурното оцветяване на целулозата би могло да се приложи към методи за 3D принт с целулоза, възможностите за които в момента са обект на изследвания. [24]



Фигура 9 Био-иридисцентна пайета
Разработка на Елиса Брунато, Хялмар Гранберг и Тифани Албитол.
Фотография: Elissa Brunato

Източник: <https://www.dezeen.com/2019/08/02/bio-iridescent-sequin-elissa-brunato-sustainable-fashion/>



Фигура 10 Текстил с апликирани био иризиращи пайети.
Разработка на Елиса Брунато, Хялмар Гранберг и Тифани Албитол.
Фотография: Elissa Brunato

Източник: <https://www.dezeen.com/2019/08/02/bio-iridescent-sequin-elissa-brunato-sustainable-fashion/>

3. Визуални ефекти чрез макроструктуриране на пигментно оцветени повърхности

Докато постигането на устойчиво структурно оцветяване на текстил все още е технологически предизвикателно, съществува тенденция чрез комбинация на пигментно оцветени материали с макроструктури да се създават интересни визуални ефекти. Този метод не е структурно оцветяване в класическия му смисъл, а може да се характеризира като „макроструктуриране на цветни повърхности“. За дизайнерите това е достъпен метод за постигане на нов тип естетика чрез утилизирани техники, технологии и материали, характерни за сферата на дизайн на текстил и повърхности.

3.1. Предистория: Лентикулярен принт

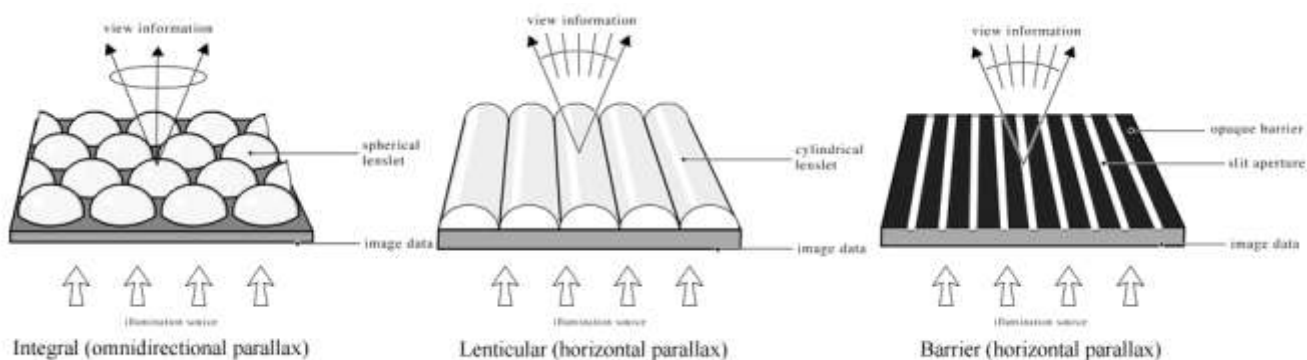
Лентикулярният печат е начин за създаване на визуален ефект, при който наблюдателят вижда различна картина, променяйки гледната си точка. „Нагънати картини“ (лат. *tabula scalata*, букв. „скалирани маси“ [превод -

Google Translate] - бел. авт.) със структури, наподобяващи плисе, показват различен образ, погледнати от различен ъгъл. Най-ранните известни образци датират от около XVII век [25], а някои от първите патенти за подобни технологии са около началото на XX век [26]. Днес лентикулярният печат е популярен и с широко приложение в сфери като визуални изкуства, дизайн, реклама и др.

Механизмът на оптичните ефекти (*Фигура 11*) е обяснен добре в сайта на глобалната общност за ситопечат, дигитален печат и печат върху текстил FESPA. „Съществуват начини за постигане на илюзия за движение и дълбочина в печата с помощта на оптика. ... Методът се нарича лентикулярен и ефектите могат да бъдат всякаква комбинация от движение, стереоскопична дълбочина (3D) и внезапни промени (обръщания). ... Лентикулярният печат съчетава преден слой от прозрачна пластмасова леща с отпечатан основен слой. Печатът може да бъде върху обикновена хартия, която след това

внимателно се подравнява и ламинира към пластмасовия материал на лещата, или може да бъде директно отпечатан (често чрез UV мастиленоструен печат) върху гладката задна страна на прозрачната пластмаса. ... Илюзията за движение или преобръщане се получава от промяната на гледната точка на очите: или чрез

преминаване покрай или към отпечатъка в случай на плакати, или чрез движение на главата или ръцете в случай на малки преносими изображения. Когато печатът се движи, дифракцията на лещите насочва различни ивици от изображението към очите ви и изглежда, че изображението се променя.“ [27]



Фигура 11 Схематично изображение, представящо механизма на възприемане на различни изображения при поглед от различни точки. [28 p. 4-5]

Автор: Michael Halle

Източник: <https://michaelscroggins.wordpress.com/autostereoscopic-imaging/>

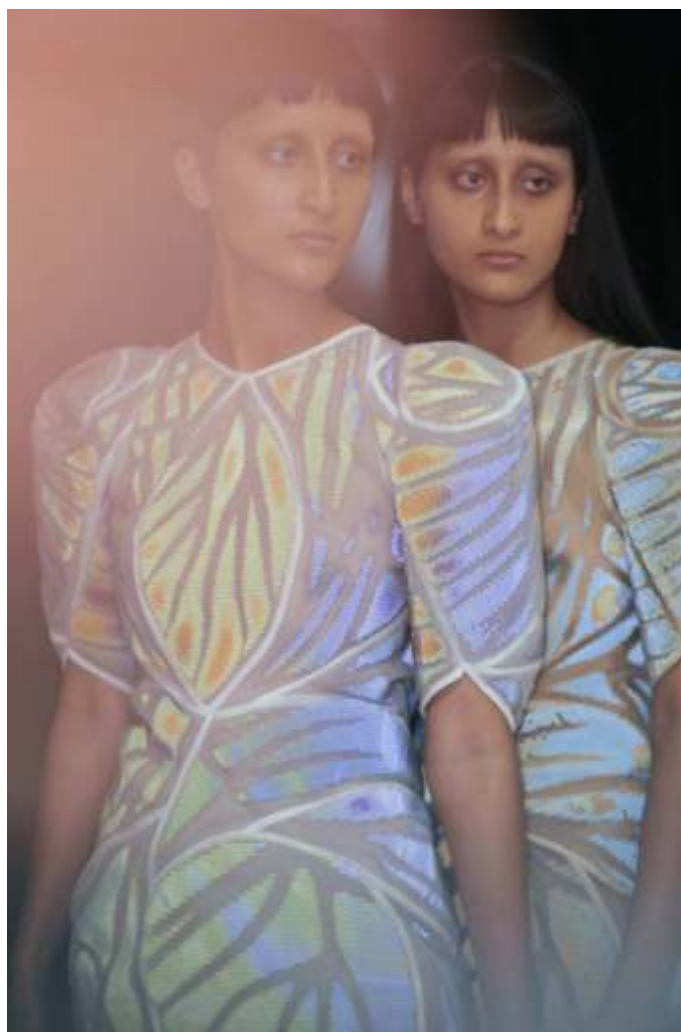
3.2. 3D принтирани лентикуларни лещи върху текстил

През 2019 г. модна къща threeASFOUR, дизайнерът Травис Фич (Travis Fitch) и производителят на хардуер, софтуер и материали за 3D принт Stratasys разработват съвместно роклята Greta Oto (**Фигура 12**) за колекцията Chro-Morpho на Stratasys. [29] Концепцията, че „природата има морфологично решение за генериране на цвят“ вдъхновява дизайнерите да изследват практически въпроса „Как животните и насекомите в природата използват кожата си и движенията си, за да генерират цвят?“. [29] Чрез комбинация от цвят и струк-тура текстилът на роклята Greta Oto създава илюзия за иризация на текстилната повърхност. Докато в природата иризиращите цветове са резултат от структурно оцветяване на нанони-во, екипът от дизайнери постига аналогичен ефект чрез 3D принт на макроструктури върху традиционен текстил. Пигментно оцветени полимери, покрити с обемни лентикуларни лещи от прозрачен полимер, са 3D принтирани върху текстил от полиестер (**Фигура 13**). „threeASFOUR и Фич разработиха клетъчен подход, като използваха ефекта на лещата, за да играят със светлината и цветовете в дизайна. Чрез отпечатване на сферични клетки с размер на люспа от риба върху плата, които се състоят от прозрачна леща с две цветни ленти под нея, цветът на роклята се променя при всяка малка промяна на ъгъла на осветяване, създавайки преливащо и хипнотизиращо представяне на златисто-синьо цветovo многообразие.“ [30] Погледнати от

различни гледни точки, лентикуларните лещи показват различни цветове. Този ефект се активира чрез движение.

Технологията е близка до традиционния лентикуларен печат. Компютърното 3D моделиране позволява да се създават сложни структури от вариращи по големина „сферични клетки“, а напредъкът в технологията на 3D принт дава възможност едновременно да се принтират различни цветове и материали. Прикрепването на сложния триизмерен десен към текстилна основа създава повърхност от твърди елементи върху гъвкава основа. Конт-растът от твърдо и меко заедно с визуалната игра на цветовете е интригуващ за сетивата както на този, който носи роклята, така и за наблюдателите около него. Така се обогатяват начините, по които човек взаимодейства със средата си.

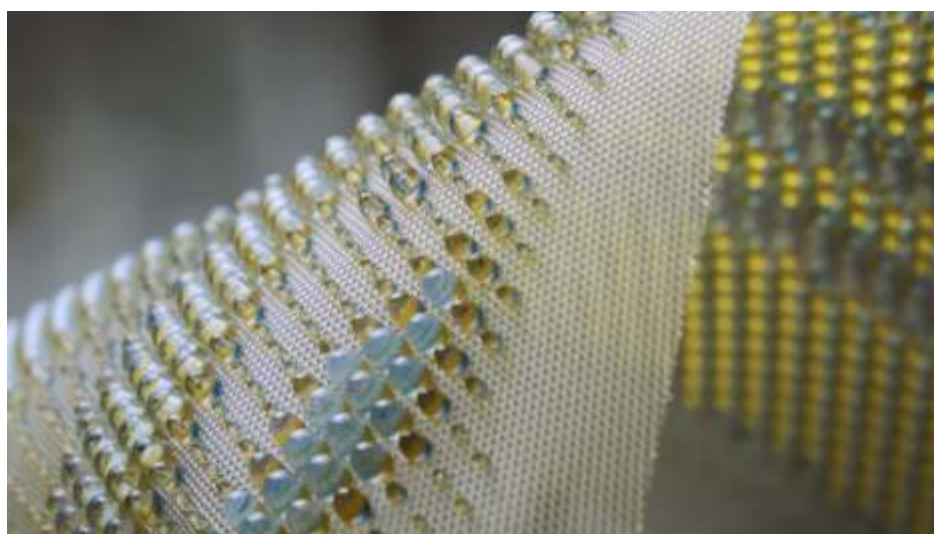
Иновативна повърхност притежава обзори-ми естетически качества, които отразяват не просто цветната основа под сферичните лещи, а са отражение на духа на нашето съвремие. Днес става все по-обозримо, че светът, в който живеем, съчетава у себе си различни „цветове“ във всеки един смисъл. Същността на много фундаментални аспекти на живота ни се променя със смяна на гледната точка. Учим се да съчетаваме различни перспективи в едно цяло. Затова интуитивно привлекателни са иризиращи повърхности, които са едновре-менно загадка за възприятията ни и достъпна физическа репрезентация на особен вид парадоксалност.



Фигура 12 Рокли модел Greta Oto от колекцията Chro-Morpho на Stratasys. 2019.

Фотография: Schohaja

Източник: <https://threeasfour.com/pages/human-plant>



Фигура 13 3D принтирани лентикулярни лещи върху текстил.

Разработка на threeASFOUR, Travis Finch и Stratasys. 2019.

Източник: <https://www.youtube.com/watch?v=V4iOuSjgP0o> [Screenshot]

Заклучение

Взаимоотношението между структура и цвят, различно на нано-ниво и на макро-ниво, е източник на нови идеи за дизайн на текстил и повърхности. Имитирайки и интерпретирайки природни механизми, изследователи и дизайнери разработват съвременни методи за структурно постигната цветност, които могат да предоставят способности за оптимизиране на процесите на багрене и печат върху текстил. Иризиращият ефект, който в природата се постига без пигменти, вдъхновява дизайнерите да го пресъздадат чрез съвременни технологии като 3D принт и пигментно оцветени материали. И в двата случая за постигането на желан ефект ключова роля играе структурата, която чрез взаимодействие със светлината на нано-ниво или чрез взаимодействие с ъгъла на наблюдение на макро-ниво създава интригуваща цветност, която е интуитивно привлекателна и вдъхновяваща нови усещания за „динамична“ материалност.

РЕФЕРЕНЦИИ

- [1] In a conversation with Verjina Markarova, PhD. (January 2022)
- [2] Sun, Jiyu, Bhushan, Bharat, & Tong, Jin.. Structural coloration in nature. 2013. In: RSC Advances, 3(35), 14862. doi:10.1039/c3ra41096j
- [3] Helmenstine, Anne Marie. Pigment Definition and Chemistry. [Internet] In: ThoughtCo. Updated on 2021 Aug 12 [accessed September 13, 2022] Available from: <https://www.thoughtco.com/pigment-definition-4141440>
- [4] Harris, William & Freudenrich, Craig. How Light Works. [Internet] In: HowStuffWorks.com. 10 July 2000. [Accessed 2022 Sep 13] Available from: <https://science.howstuffworks.com/light.htm>
- [5] Kumar, A. , Dixit, U. , Singh, K. , Gupta, S. P. , Beg, M. S. J. Structure and Properties of Dyes and Pigments. In: Papadakis, R. , editor. Dyes and Pigments - Novel Applications and Waste Treatment [Internet]. London: IntechOpen; 2021 [cited 2022 Sep 13]. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/76561> doi: 10.5772/intechopen.97104
- [6] Luiggi, Christina. Color from Structure. The Scientist. 2022;(2013/2):42-48.
- [7] Yu, Kuilong, Fan, Tongxiang, Lou, Shuai, & Zhang, Di. Biomimetic optical materials: Integration of nature's design for manipulation of light. 2013. In: Progress in Materials Science, 58(6), 825-873. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.03.00
- [8] Doucet, Stéphanie M., & Meadows, Melissa G. (2009). Iridescence: a functional perspective. *Journal of The Royal Society Interface*, 6(Suppl_2), S115-S132. doi:10.1098/rsif.2008.0395.focus
- [9] Meadows MG, Butler MW, Morehouse NI, Taylor LA, Toomey MB, McGraw KJ, Rutowski RL. Iridescence: views from many angles. *J R Soc Interface*. 2009 Apr 6;6 Suppl 2(Suppl 2):S107-13. [Accessed 2022 Sep 13] doi: 10.1098/rsif.2009.0013.focus. PMID: 19336343; PMCID: PMC2706472. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2706472/>
- [10] Buehler, Jake. Color-changing animals, explained. [Internet] In: National Geographic.com. 2020 Feb 18 [Accessed 2022 Sep 19] Available from: <https://www.nationalgeographic.com/animals/article/color-change-camouflage-animals-explained>
- [11] MORPHOTEX®. [Internet] Date, author and further information not listed. Accessed 2022 Sep 14. Available from: <http://web.archive.org/web/20090325044402/http://www.teijinfiber.com/english/products/specifics/morphotex.html>
- [12] www.nanotechproject.tech Morphotex® Fiber. [Internet] Date and author not listed. Quote accredited to Kenkichi (2005). [Accessed 2022 Sep 14. Available from: <https://www.nanotechproject.tech/cpi/products/morphotex-r-fiber/>
- [13] Teijin® Fiber Corporation. No title. In: 2006 Teijin Group CSR Report [Record for fiscal 2005] [Brochure] August 2006. Last page. [Accessed 2022 Sep 14] Available from: https://www.teijin.com/csr/report/pdf/csr_06_en_all.pdf
- [14] Sgro, Donna. Morphotex Dress. [Internet, personal website]. Date not listed. [Accessed 2022 Sep 14] Available from: <https://donnasgro.com/Morphotex-Dress>
- [15] Liu, Guojin, Zhou, Lan, Wu, Yujiang, Wang, Cuicui, Fan, Qinguo and Shao, Jianzhong. The fabrication of full color P(St-MAA) photonic crystal structure on polyester fabrics by vertical deposition self-assembly. 2014. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 41750, doi: 10.1002/app.41750
- [16] Shao, J., Liu, G., & Zhou, L. Biomimetic nanocoatings for structural coloration of textiles. 2016. *Active Coatings for Smart Textiles*, 269–299. doi:10.1016/b978-0-08-100263-6.00
- [17] Gao, Weihong, Rigout, Muriel & Owens, Huw. The structural coloration of textile materials using self-assembled silica nanoparticles. 2017. In: *Journal of Nanoparticle Research* 19, 303.

- [Accessed 2022 Sep 17] Available from:
<https://doi.org/10.1007/s11051-017-3991-7>
- [18] Minerals. net. The Mineral Opal. [Internet] Date of publication not listed. [Accessed 2022 Sep 17] Available from:
<https://www.minerals.net/mineral/opal.aspx>
- [19] Gem-A.com. Understanding Play of Colour and Patterns in Opal Gemstones. [Internet] Date and author not listed [Accessed 2022 Sep 17] Available from:
<https://gem-a.com/gem-hub/gem-knowledge/colour-patterns-opal-gemstones-rare>
- [20] Mineralogical Society of America. Collector's Corner. [Internet] Date and author not listed. [Accessed 2022 Sep 17] Available from:
http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner_aam/opal.htm
- [21] Patel, B. B., Walsh, D. J., Kim, D. H., Kwok, J., Lee, B., Guironnet, D., & Diao, Y. (2020). Tunable structural color of bottlebrush block copolymers through direct-write 3D printing from solution. *Science Advances*, 6(24), eaaz7202. doi:10.1126/sciadv.aaz7202
 Available from:
<https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.aaz7202>
- [22] Yoksoulian, Lois. Researchers mimic nature for fast, colorful 3D printing. [Internet] Illinois News Bureau. 2020 Jun 10 [Accessed 2022 Sep 13] Available from:
<https://blogs.illinois.edu/view/6367/809468>
- [23] Block, India. Bio Iridescent Sequin made from trees responds to growing demand for greener fashion. [Internet] Dezeen.com. 2019 Aug 2. [Accessed 2022 Sep 16] Available from:
<https://www.dezeen.com/2019/08/02/bio-iridescent-sequin-elissa-brunato-sustainable-fashion/>
- [24] Burn, K., Vettese, S., & Shackleton, J. (2017). An exploration of the sustainable and aesthetic possibilities of 3D printing onto textiles as an alternative to traditional surface decoration, utilising cellulosic material. In *Circular Transitions Proceedings*, (141 - 154)
 Available from:
<https://www.napier.ac.uk/~media/worktribe/output-1302539/an-exploration-of-the-sustainable-and-aesthetic-possibilities-of-3d-printing.pdf>
- [25] Wikimedia Commons. File:1638 niceron - la perspective curieuse.jpg. [Image on the Internet] [A photocopy of a image from Jean Francois Nicéron's book "La perspective curieuse" dating from 1638.] [Accessed 2022 Sep 17] Available from:
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1638_niceron_-_la_perspective_curieuse.jpg
- [26] Hess, Walter. Stereoscopic picture. US1128979A. 1915. [Accessed 2022 Sep 17] Available from:
<https://patentimages.storage.googleapis.com/9b/73/df/b7126d4fcb89b3/US1128979.pdf>
- [27] FESPA. Lenticular printing explained - part 1. [Internet] 2015 Aug 20 [Accessed 2022 Sep 17] Available from:
<https://www.fespa.com/en/news-media/features/lenticular-printing-explained-part-1>
- [28] Halle, Michael. Autostereoscopic displays and computer graphics. May 1997. In: *Computer Graphics, ACM SIGGRAPH*, 31(2), pp 58–62. [Accessed 2022 Sep 17] Available from:
<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.83.7909&rep=rep1&type=pdf>
- [29] Stratasys. The Chro-Morpho Collection by Stratasys. [Video on the Internet] 2019 Oct 31. [Accessed 2022 Sep 18] Available from:
<https://www.youtube.com/watch?v=V4iOuSjgP0o>
- [30] 3D Fashion by Stratasys. Greta Oto Dress. [Internet] Date of publication not listed. [Accessed 2022 Sep 18] Available from:
<https://3dprintedart.stratasys.com/portfolio-1/greta-oto-dress>

¹ Според „Речник на българския език“ на Институт за български език към БАН *иризация* е „игра на цветовете, оцветяване при някои тела, която се дължи на различни прояви на дифракция или интерференция на светлината. Гледан срещу светлината, гипсът показва цветовете на слънчевия спектър. Това свойство на минералите се нарича иризация. Геол. VIII кл, 32. - *От фр. irisation*“
<https://ibl.bas.bg/rbe/lang/bg/%D0%B8%D1%80%D0%B8%D0%B7%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F/>

Добавям това уточнение, тъй като думата „иризация“ в българския език разговорно може да се замени с „иридесценция“, която идва от английската „iridescence“. В английския език „iridescence“ е общоприетият термин, а „irisation“ може да бъде използван със същото значение.
[\[https://www.merriam-webster.com/dictionary/iridescence\]](https://www.merriam-webster.com/dictionary/iridescence)
[\[https://www.merriam-webster.com/dictionary/irisation\]](https://www.merriam-webster.com/dictionary/irisation)

Терминът „иризация“ описва зрителен ефект на преливащи се цветове в спектъра на дъгата. Според известните ми примери за подобен ефект в природата, не всяка иризираща повърхност проявява пълния спектър на дъгата, понякога преливащите цветове са по-малко. - Бел. авт.

EDITORIAL BOARD

Assoc. Prof. Ivelin Rahnev, PhD, editor

Assoc. Prof. Maria Spasova, PhD, IP - BAS, Sofia, technical editor

Prof. Hristo Petrov, PhD, TU - Sofia

Assoc. Prof. Stela Baltova, PhD, IBS - Botevgrad

Prof. Maya Bogdanova, PhD, NAA - Sofia

Assoc. Prof. Zlatina Kazlatcheva, PhD, FTT - Yambol

Prof. Andreas Charalambus, PhD, TU - Sofia

Assoc. Prof. Kapka Manasieva, PhD, VFU - Varna

Prof. Snejina Andonova, PhD, SWU - Blagoevgrad

Assoc. Prof. Rumen Russev, PhD, FTT - Yambol

Prof. Radostina A. Angelova, DSc, TU - Sofia

Assoc. Prof. Krasimir Drumev, PhD, TU - Gabrovo

Assoc. Prof. Anna Georgieva, PhD, UCTM - Sofia

Assoc. Prof. Ivelina Vardeva, PhD, U-t Prof. Dr. A. Zlatarov-Burgas

Assoc. Prof. Desislava Grabcheva, PhD, UCTM - Sofia

Dr. Nezabravka Popova-Nedyalkova, NBU - Sofia

FOREIGN SCIENTIFIC COMMITTEE

Prof. Jean-Yves Drean, DSc, UHA-ENSISA-LPMT, Mulhouse, France

Prof. Alenka Majcen Le Mareshal, DSc, UMaribor, Slovenia

Prof. Dr. Yordan Kyosev, DSc, TU-Dresden, Germany

Prof. Goran Demboski, PhD, U "Ss. Cyril and Methodius" - Skopje, N Macedonia

Assoc. Prof. VU Thi Hong Khanh, PhD, HUST - STLF, Vietnam

Prof. Saber Ben Abdessalem, PhD, ENI-Monastir, Tunisia

INFORMATION FOR AUTHORS

RULES FOR DEPOSITING AND PUBLISHING ARTICLES

Submission of a manuscript should be addressed to the Editorial Office via e-mail (textilejournal.editor@fnts.bg), the paper should be written in Bulgarian from Bulgarian authors and in English (working language) for foreigners.

Copyright Transfer Agreement must be signed and returned to our Editorial Office by mail, fax or e-mail as soon as possible, after the preliminary acceptance of the manuscript. By signing this Agreement, the authors warrant that the entire work is original and unpublished, it is submitted only to this journal and all the text, data, Figures and Tables included in this work are original and unpublished and have not been previously published or submitted elsewhere in any form. Please note that the reviewing process begins as soon as we receive this document. In the case when the paper has already been presented at a conference, it can be published in our magazine only if it has not been published in generally available conference materials; in such case, it is necessary to give an appropriate statement placed in Editorial notes at the end of the article.

General style and layout

Volume of a manuscript submitted should not exceed 12 standard journal pages in single column (3600 characters page), including tables and figures. Format is MS Office Word (normal layout). The editors reserve the right to shorten the article if necessary as well as to alter the title.

Title of a manuscript should not exceed 120 characters.

Full names and surnames of the authors, as well as full **names of the authors' affiliation** – faculty, department, university, institute, company, town and country should be clearly given. Corresponding author should be indicated, and their e-mail address provided.

Abstract of a manuscript should be in English and no longer than one page.

Key-words should be within 4-6 items.

For papers submitted in English (any other working language), the authors are requested to submit a copy with a title, abstract and key words in Bulgarian.

Figures and illustrations with a title and legend should be numbered consecutively (with Arabic numerals) and must be referred in the text. Figures should be integrated in the text with format **JPG at 300 dpi minimum**, and in **editable form**.

Tables with a title and optional legend should be numbered consecutively and must be referred in the text.

Acknowledgements may be included and should be placed after Conclusions and before References.

Footnotes should be avoided.

References (bibliography) should be cited consecutively in order of appearance in the text, using numbers in square brackets, according to the **Vancouver system**.

ТЕКСТИЛ СЪВЕЩАНИЕ

НТС по текстил,
облекло и кожа



www.tok.fnts.bg

ISSUE 4/2022

CONTENTS

UDC

- 678 POLYMERS IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION
TYPES OF POLYMERS WITH APPLICATION IN TEXTILE,
LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION - SYNTHETIC ELASTOMERS.
BUTADIENE-STYRENE RUBBER (SBR), BUTADIENE (BR), ISOPRENE (IR),
BUTYL RUBBER (IIR), BUTADIENE-ACRYLONITRILE (NBR).
ETHYLENE VINYL ACETATE RUBBER (EVA)
Darina ZHELEVA 97
<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0004.01>
- 745/749 STRUCTURE AND COLOUR IN THE DESIGN OF TEXTILES AND SURFACES:
FROM NANO-STRUCTURES TO MACRO-STRUCTURES
Dafna STOILKOVA 112
<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0004.02>

Subject area. The papers reflect developments and solutions in textile science and practice. They refer to one of the UDC topics:

33, Economics. Economic sciences.

377, Special Education. Vocational education. Vocational schools.

378, Higher Education / Higher Education Institutions.

677, Textile Industry. Technology of textile materials.

678, Industry of High Molecular Substances. Rubber industry. Plastic industry.

687, Tailoring (apparel) Industry.

745/749, Applied Art. Art Crafts. Interior. Design.

658.512.23, Artistic design (industrial design).

Address: Bulgaria, 1000 Sofia, 108 G. S. Rakovski str., room 407, tel. +359 2 980 30 45
e-mail: textilejournal.editor@fnts.bg
www.bgtextilepublisher.org

ISSN 1310-912X (Print)
ISSN 2603-302X (Online)

<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0004>

Bank account:

Scientific Engineering Union of Textile, Garment and Leathers

VAT identification number: BG 121111930

Account IBAN: BG43 UNCR 9660 1010 6722 00



Prepress and Printing:
COMPASS AGENCY Ltd.



Дафна Стоилкова - Стихии - Акварел - 30x40см - 2016

LEMPRIERE
EXCELLENCE IN WOOL