



Драгомир ВАСИЛЕВ

**ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
ЗА ОБРАБОТВАНЕ
НА ТЕКСТИЛНИ
МАТЕРИАЛИ**

УНИВЕРСИТЕТСКО ИЗДАТЕЛСТВО
И
2022

доц. д-р инж. Драгомир ВАСИЛЕВ

ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ ЗА ОБРАБОТВАНЕ НА ТЕКСТИЛНИ МАТЕРИАЛИ



Университетско издателство
„Васил Априлов“ – Габрово
2022

Настоящият учебник е предназначен за студентите от специалност „Текстилна техника и технологии и „Дизайн, техники и технологии в текстила“, изучаващи дисциплината „Химична технология на текстилните материали“ в Технически университет – Габрово.

Съдържанието на учебника обхваща технологичните процеси при облагородяването на текстилните влакна, както и подготвителни процеси, багрене, печатане и заключителната обработка, за придаването на специфични свойства.

© Драгомир Стоянов Василев – автор, 2022

© Университетско издателство “Васил Априлов” – Габрово, 2022

Рецензент: доц. д-р инж. Пенчо Ангелов Стойчев

ISBN: 978-954-683-661-8

СЪДЪРЖАНИЕ

ГЛАВА 1. Текстилни суровини	9
1. Високомолекулни съединения (полимери)	9
1.1. Основни понятия. Обща характеристика.....	9
1.1.1. Молекулна маса на полимерите.....	9
1.1.2. Полярност на връзките.....	10
1.2. Класификация на полимерите	10
1.3. Методи за получаване на полимери.....	12
1.3.1. Полимеризация	12
1.3.2. Поликондензация	15
1.4. Особенности на полимерните материали.....	16
1.5. Агрегатни, фазови и физични състояния на полимерите	18
1.5.1. Аморфно фазово състояние.....	19
1.5.2. Кристално фазово състояние на полимерите.....	20
1.6. Деформационни свойства на полимерите. Механична якост	20
1.6.1. Релаксационни свойства.....	22
1.6.3. Реологични свойства на полимерите.....	26
1.7. Реакции на превръщане в полимерите.....	29
1.7.1. Реакции на деструкция.....	29
1.7.2. Реакции на структуриране.....	31
1.8. Изисквания спрямо влакнообразуващите полимери	33
2. Текстилни влакна	33
2.1. Естествени текстилни влакна и филаменти.....	34
2.1.1. Растителни влакна	34
2.1.2. Животински текстилни влакна	49
2.2. Химични влакна.....	58
2.2.1. Изкуствени текстилни влакна	60
2.2.2. Синтетични текстилни влакна	71
ГЛАВА 2. Багрила и текстилни спомагателни материали	95
1. Багрила	95
1.1. Кратки сведения за цветовете.....	95

1.2. Връзка между цвета и химичния строеж на багрилата	97
1.3. Елементи от съвременната теория за цветността	98
1.4. Връзка между химичния строеж и устойчивостта на светлина .	101
1.5. Връзка между химичния строеж и яркостта на оцветяването ...	102
1.6. Класификация на багрилата.....	103
1.7. Кратки данни за химичния строеж на по-важните групи багрила	104
1.7.1. Азо багрила	104
1.7.2. Проявни багрила.....	106
1.7.3. Арилметанови багрила	107
1.7.4. Дисперсни багрила	108
1.7.5. Антрахинонови багрила	108
1.7.6. Кюпни багрила.....	109
1.7.7. Разтворими във вода форми на кюпните багрила	111
1.7.8. Реактивни багрила.....	112
2. Текстилни спомагателни материали.....	112
2.1. Повърхностни явления	113
2.2. Повърхностноактивни вещества.....	116
ГЛАВА 3. Подготовка на текстилните материали	118
1. Предварителна подготовка на текстил от растителни влакна.....	118
1.1. Подготовка на памучен текстил.....	118
1.1.1. Обезскробване	119
1.1.2. Изваряване	121
1.1.3. Избелване	123
1.1.4. Мерсеризиране.....	129
1.2. Подготовка на текстил от ликови влакна	130
1.3. Подготовка на текстил от изкуствени целулозни влакна.....	131
2. Предварителна подготовка на текстил от протеинови влакна	132
2.1. Подготовка на вълна и вълнени изделия.....	132
2.1.1. Пране на вълна.....	132
2.1.2. Пране на вълнени платове.....	133
2.1.3. Карбонизиране.....	134
2.1.4. Тепане	134
2.1.5. Противозатепваща обработка	136
2.1.6. Фиксиране на вълнени платове.....	136
2.1.7. Избелване на вълна.....	137
2.2. Подготовка на изделия от естествена коприна.....	138
2.2.1. Изваряване на естествена коприна	138

2.2.2. Избелване на естествена коприна	139
2.2.3. Утежняване на естествена коприна	139
3. Подготовка на текстил от синтетични влакна.....	140
3.1. Пране на текстил от синтетични влакна.....	140
3.2. Избелване на изделия от синтетични влакна.....	140
3.3. Термофиксиране на синтетични текстилни материали.....	141
ГЛАВА 4. Багрене	143
1. Общи сведения и теория на багренето.....	143
2. Машини и апарати за багрене	148
3. Багрене на текстил от целулозни влакна.....	151
3.1. Багрене с директни багрила	151
3.2. Багрене с кюпни багрила	155
3.2.1. Периодични методи за багрене с кюпни багрила	155
3.2.2. Непрекъснати (поточни) методи за багрене с кюпни багрила	157
3.3. Багрене с разтворими във вода форми на кюпните багрила	158
3.4. Багрене с реактивни багрила	159
3.4.1. Периодичен метод за багрене с реактивни багрила	160
3.4.2. Полупоточни методи за багрене с реактивни багрила	161
3.4.3. Непрекъснати (поточни) методи за багрене с реактивни багрила	162
3.5. Багрене с неразтворими азобагрила.....	163
4. Багрене на текстил от протеинови влакна	164
4.1. Багрене с кисели багрила.....	164
4.1.1. Багрене със силно кисели багрила.....	166
4.1.2. Багрене със слабо кисели багрила.....	167
4.1.3. Багрене на вълна при намалена температура.....	168
4.2. Багрене с хромови багрила	168
4.2.1. Багрене с последващо хромиране	169
4.2.2. Багрене с намалено количество калиев бихромат.....	170
4.3. Багрене с металкомплексни багрила	171
4.3.1. Багрене с металкомплексни 1:1 багрила	171
4.3.2. Багрене с металкомплексни 1:2 багрила	171
4.4. Багрене с други класи багрила.....	172
5. Багрене на текстил от синтетични влакна	172
5.1. Багрене на полиамидни влакна с кисели багрила	172
5.2. Багрене на полиестерни влакна.....	173

5.2.1. Багрене с дисперсни багрила.....	173
5.3. Багрене на текстил от полиакрилнитрилни влакна с катионни багрила	179
ГЛАВА 5. Печатане.....	181
1. Общи сведения и теоретични основи на текстилното печатане.....	181
1.1. Методи на текстилно печатане.....	182
1.1.1. Багрила за текстилно печатане	183
1.1.2. Печатни пасти, състав и свойства	184
1.2. Сгъстители и сгъстяващи средства.....	185
1.2.1. Нишесте.....	186
1.2.2. Разтворими целулозни етери.....	187
1.2.3. Растителни гуми.....	188
1.2.4. Растителни слизи	188
1.2.5. Морски водорасли.....	189
1.2.6. Синтетични полимери.....	190
1.2.7. Емулсионни сгъстители	190
1.2.8. Приготвяне на сгъстителите и печатните пасти.....	192
1.3. Видове печатане.....	193
1.3.1. Ръчно печатане.....	194
1.3.2. Филмово печатане (печатане с шаблони)	194
1.3.3. Машинно печатане с цилиндрични метални печатни форми (рулопечатни машини).....	197
1.3.4. Изработване на формите за текстилно печатане	199
1.4. Обработка на текстила след печатане	201
1.4.1. Сушене.....	201
1.4.2. Фиксиране	202
1.4.3. Пране на фиксираните платове.....	202
2. Печатане на текстил от целулозни влакна	204
2.1. Печатане с директни багрила.....	204
2.2. Печатане с кюпни багрила.....	205
2.2.1. Еднофазен метод за печатане с кюпни багрила	205
2.2.2. Двухфазен метод за печатане с кюпни багрила	207
2.3. Печатане с разтворими форми на кюпните багрила	209
2.4. Печатане с реактивни багрила	209
2.4.1. Еднофазен метод за печатане с реактивни багрила	210
2.4.2. Двухфазен метод за печатане с реактивни багрила.....	211
2.5. Печатане с неразтворими азобагрила	212
2.5.1. Печатане с диазокомпоненти върху предварително нафтолиран текстил.....	212

2.5.2. Печатане със смеси от нафтоли и нитрозамини.....	213
2.6. Печатане с пигменти	213
3. Печатане на текстил от протеинови влакна.....	215
4. Печатане на текстил от синтетични влакна.....	216
4.1. Печатане на текстил от полиамидни влакна.....	217
4.2. Печатане на текстил от полиестерни влакна	218
4.3. Печатане на текстил от полиакрилнитрилни влакна	219
4.4. Печатане на текстил от смеси на влакна	220
5. Специални методи за печатане.....	221
5.1. Печатане Вигурьо	221
5.2. Печатане на текстилни основи	222
5.3. Печатане с власинки (флокдрук).....	222
5.4. Карбонизационен печат.....	223
5.5. Преносно печатане.....	223
ГЛАВА 6. Заключително облагородяване.....	224
1. Придаване на мекота или твърдост	224
2. Намаляване мачкаемостта на текстил, съдържащ целулозни влакна	226
2.1. Структура на влакната и способност за възстановяване след	
смачване.....	229
2.2. Химични съединения, използвани при обработката за намаляване на	
мачкаемостта	232
2.2.1. Производни на карбамида и меламина	233
2.2.2. Реакционноспособни предкондензати (омрежители).....	233
2.3. Методи за намаляване на мачкаемостта.....	235
2.3.1. Сухо омрежване	235
2.3.2. Влажно омрежване	238
2.3.3. Мокро омрежване	238
2.3.4. Многостадийно омрежване.....	239
3. Намаляване на свиваемостта на тъкани, съдържащи целулозни влакна	
.....	239
4. Намаляване на водопоглъщането на текстилни материали.....	241
5. Намаляване замърсяването на текстилни изделия	243
5.1. Терминология	243
5.2. Физични основи на водо- и маслоотблъскването	245
5.3. Химични съединения, използвани за придаване на намалена	

<i>замърсяемост на текстила</i>	247
<i>5.4. Подобряване отстраняването на замърсяването</i>	248
6. Намаляване горимостта на текстилни материали	250
<i>6.1. Теория на огнезащитното действие</i>	<i>251</i>
<i>6.2. Методи за получаване на текстил с намалена горимост</i>	<i>253</i>
7. Защита на вълната от молци	254
ЛИТЕРАТУРА	256

ГЛАВА 1. ТЕКСТИЛНИ СУРОВИНИ

В практиката се използват голям брой текстилни влакна с разнообразни свойства, състав и структура. Всички те, с изключение на неорганичните влакна, които са с ограничено приложение, представляват високомолекулни съединения (полимери). Развитието на органичната химия и по специално химията на полимерите бе основната предпоставка за получаването на голям брой изкуствени и синтетични влакна, които заедно с естествените оформят богатата гама от текстилни влакна, способни да задоволят високите изискванията към текстила за бита и техниката. Задълбочените изследвания на новите влакна спомогнаха да се изяснят и някои отнасяния на естествените влакна, което допринесе и за бързото развитие на технологиите на текстилното облагородяване.

1. Високомолекулни съединения (полимери)

1.1. Основни понятия. Обща характеристика.

В природата и техниката се срещат редица съединения с висока молекулна маса (10^4 - 10^6). Но само онези от тях, които притежават *комплекс от специфични физикохимични и механични свойства*, е прието да се наричат високомолекулни съединения (високополимери, полимери, полимерни материали).

Високомолекулните съединения (полимери) са вещества, молекулите на които са изградени от многократно повтарящи се атоми или атомни групи, свързани помежду си с химични връзки. Получената верижна молекула се нарича *макромолекула (полимерна верига)*, затова често полимерите се означават още като *макромолекулни съединения*.

Многократно повтарящият се структурен елемент, който изгражда макромолекулата, се нарича *елементарно звено*. Нискомолекулното съединение, от което може да се получи полимера, се нарича *мономер*. Макромолекулата се получава вследствие на свързването на n на брой елементарни звена в резултат на протичането на химична реакция на синтез, най-общо наречена *полимеризация*.

Броят на повтарящите се мономерни звена в една макромолекула се означава с n и се нарича *степен на полимеризация*. Степента на полимеризация може да варира в широки граници – полимерите с висока степен на полимеризация ($n = 10^4$ - 10^6) се означават като *високополимери*, а тези с ниска степен – като *олигомери*. Формулата на високомолекулното съединение се записва обикновено чрез формулата на мономерното звено и степента на полимеризация n , например: $[-CH_2-CH_2-]_n$.

1.1.1. Молекулна маса на полимерите

Основна характеристика на полимерите е *тяхната висока молекулна маса*, която е следствие от дългите макромолекули. Молекулната маса на макромолекулата се определя от израза:

$$M_n = n \cdot M,$$

където M – молекулна маса на мономерното звено, n – степен на полимеризация.

Тъй като полимерите представляват смес от макромолекули с различна дължина, те се характеризират със средни стойности на молекулната маса. В зависимост от метода на определяне и начина на осредняване, тя може да бъде *среднобройна молекулна маса* \overline{M}_n , *средномасова молекулна маса* \overline{M}_w , *средновискозитетна молекулна маса* M_η . Когато всички макромолекули имат еднаква молекулна маса, полимерът се нарича *монодисперсен* – за такъв полимер

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w = M_\eta.$$

Когато макромолекулите са с различна молекулна маса, полимерът се означава като *полидисперсен*. Степента на полидисперсност се описва от *молекулно-масовото разпределение* и се характеризира чрез отношението $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, наречено *коэффициент на полидисперсност*.

За описанието на молекулно-масовото разпределение се използват различни функции на разпределението на масата като *интегрална, диференциална, бройно разпределение*.

1.1.2. Полярност на връзките

Химичните връзки в молекулата на полимера могат да бъдат *полярни или неполярни*. В симетрично изградените молекули връзките са неполярни. При наличие обаче на функционални групи от типа на карбоксилна ($-\text{COOH}$), аминоксидна ($-\text{NH}_2$), хидроксилна ($-\text{OH}$), халогенна ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$) и др., поради несиметричното разпределение на електронната плътност, връзката между въглеродния атом и тази група е полярна. Наличието на такива връзки в макромолекулата, ако те взаимно не се компенсират, прави полимера *полярен*.

Най-общо за полярността на даден полимер може да се съди по *степенята на полярност на атомните групи*, влизащи в състава му, като се отчита *симетрията при разположението им* в пространството и *честотата на появата им* в полимерната верига. Неполярни полимери са полиетилен, полипропилен, полибутадиеен и др. Към полярните се отнасят поливиниловият алкохол, полиакрилонитрила и др.

1.2. Класификация на полимерите

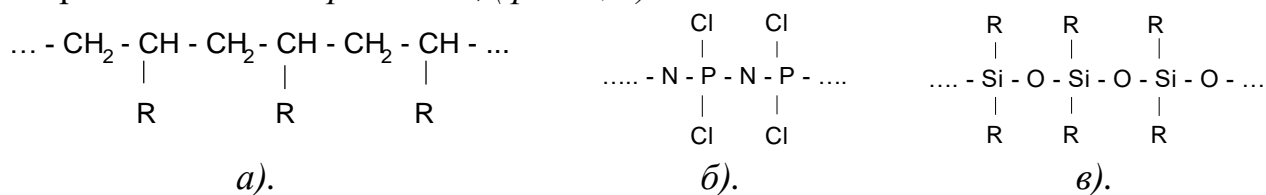
Полимерите могат да се класифицират по няколко признака.

Според състава на основната полимерна верига. В зависимост от вида на елементите, изграждащи полимерната верига полимерите се делят на:

- *Хомоверижни* – тяхната верига е изградена само от един вид атоми; от тях най-многобройна е групата на полимерите, чиято основна верига е изградена от *въглеродни атоми (карбо-верижни полимери)*;
- *Хетероверижни* – в изграждането на веригата им участва повече от един вид атоми: например полиамиди – изградена от въглеродни и азотни атоми, полиестери – въглеродни и кислородни атоми, и др.

Голямата част от полимерите са изградени на базата на въглерод и се означават като *органични (фиг. 1, а)*. Когато основната верига в макромолекулата е изградена без участието на въглеродни атоми, полимерите се наричат *неорганични (фиг. 1, в)*. Когато основната верига е изградена без участието на въглеродни атоми, но макромолекулата съдържа органични заместители, полимерите

се наричат *елементоорганични*, (фиг. 1, б):

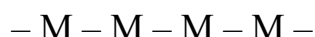


Фиг. 1. Видове полимери според състава на основната верига:

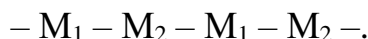
а). органични; б). елементоорганични; в). неорганични

В зависимост от вида на мономера, изграждащ полимерната макромолекула. В този случай полимерите се класифицират като:

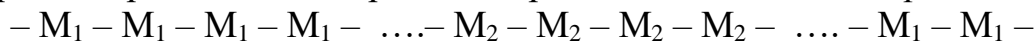
- *хомополимери* – макромолекулата е изградена от един тип елементарни звена:



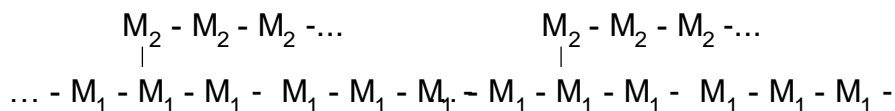
- *съполимери* – в изграждането на макромолекулата участват две или повече различни мономерни звена: при две звена – биполимер, при три – терполимер и др.:



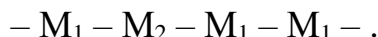
Когато всяко от мономерните звена изгражда голям участък (блок) от полимерната верига, съполимерите се наричат *блокови съполимери*:



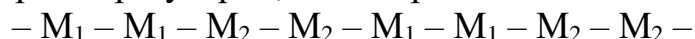
Когато вторият мономер изгражда полимерна верига към основната такава, полимерите се наричат *присадени*:



Когато мономерните звена са свързани помежду си безпорядъчно, полимерите се означават като *статистически*:



Когато са свързани регулярно, полимерите се означават като *регулярни*:

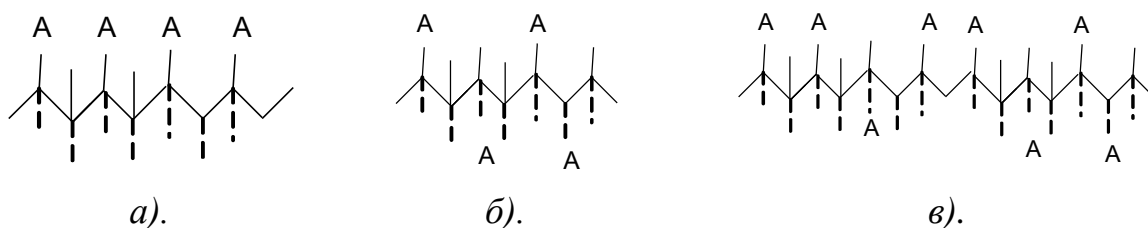


Ако всички звена и заместители в полимерната верига са разположени в пространството в определен порядък, полимерът се нарича *стереорегулярен*. При нееднаквото им разположение в пространството възниква т. нар. *конфигурационна изомерия*, която може да бъде:

- *цис-* или *транс-*изомерия – възниква когато в основната верига присъстват двойни връзки и се обуславя от разположението на въглеродните атоми в пространството спрямо тези връзки: *цис* – когато въглеродните атоми са разположени само от едната страна, а *транс* – когато са разположени от двете страни.

- *L-* и *D-*изомерия – обуславя се от наличието на асиметричен въглероден атом в полимерната верига, свързани с два различни по вид заместителя А и В. Когато всички асиметрични въглеродни атоми по дължината на веригата имат еднакво пространствено разположение на заместителите, полимерът се означава като *изотактен* (фиг. 2, а). Полимерите, макромолекулите на които са из-

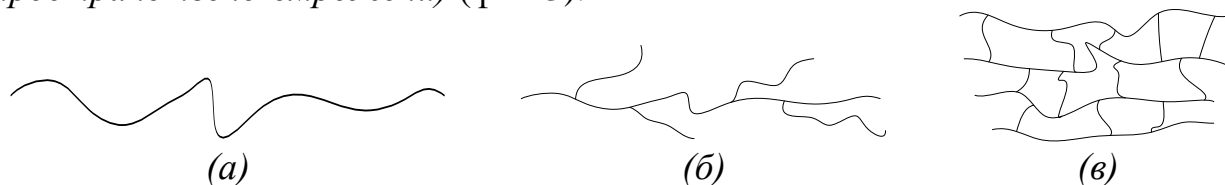
градени от въглеродни атоми с различно пространствено разположение на заместителите се наричат *синдиотактни* (фиг. 2, б).



Фиг. 2. Пространствена изомерия при полимерите:

а). изотактен полимер; б). синдиотактен полимер; в). атактен полимер

В зависимост от формата на макромолекулата. Според формата на макромолекулата полимерите могат да бъдат *линейни, разклонени и триизмерни (пространствено-омрежени)* (фиг. 3).



Фиг. 3. Схема на линейен (а), разклонен (б), пространствено-омрежен (в) полимер

Формата на макромолекулите оказва влияние върху физичните и механичните свойства на полимерите.

Според произхода си полимерите могат да бъдат:

- *природни* (естествени) полимери. Към тях се отнасят тези полимери, които се получават готови в природата. Такива са каучукът, гутаперчата и др.

- *изкуствени* полимери. Тази група полимери се получават при химическата обработка на природни полимери, при което добиват способност да се преработват в изделия. Така са получени различните естери на целулозата (ацетилцелулоза, нитроцелулоза и др.), галалитът от животински белтък и др.

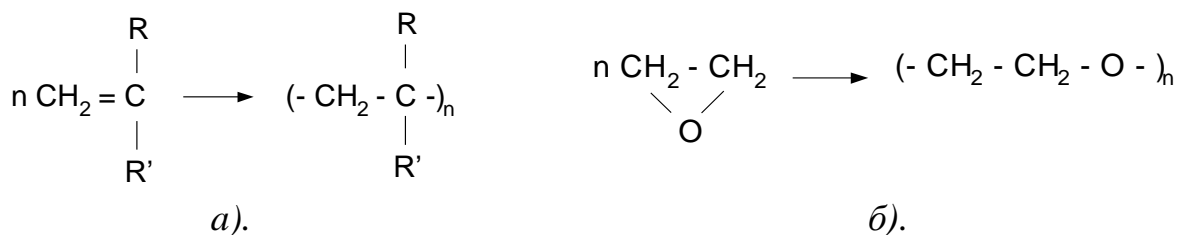
- *синтетични* полимери. Самото название подсказва, че тези полимери се получават чрез химичен синтез. Те не се срещат готови в природата, а се получават от различни нискомолекулни съединения. Суровините за получаването им са: въглища, продукти на нефта, природният газ и др.

1.3. Методи за получаване на полимери

Синтетичните полимери могат да бъдат получени от нискомолекулни съединения в резултат на процесите *полимеризация* и *поликондензация*, или чрез *химични превръщания* на съществуващи вече природни или синтетични полимери.

1.3.1. Полимеризация

Полимеризацията е процес на съединяването една с друга на голям брой молекули на мономера чрез взаимодействието им по съдържащите се в тях двойни (тройни) връзки, или чрез разкриването на цикли. Например:



Фиг. 4. Верижна полимеризация:

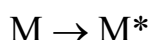
а). чрез взаимодействие по двойните връзки; б). чрез разкриване на цикли

В резултат на това взаимодействие не се отделят странични продукти, затова *мономерът и полимерът имат еднакъв елементарен състав.*

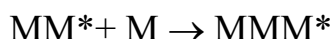
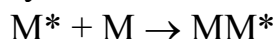
Според механизма на процесите полимеризацията може да бъде *верижна и степенна.*

а). *Верижна полимеризация.* Тя е характерна за съединения, съдържащи кратни (двойни) връзки (фиг. 4, а) или неустойчиви цикли, включващи хетероатоми (фиг. 4, б). Процесът включва следните елементарни реакции:

- *иницииране на полимеризацията* – молекулата на мономера се превръща в реактивоспособна частица – радикал или йон, с по-висока енергия, наречена още *носител на веригата*; инициирането може да бъде вследствие на топлинно въздействие (термично иницииране), радиоактивно излъчване (радиационно иницииране), светлинно (фотоинициране), химично въздействие (химично иницииране) и др.



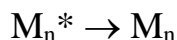
- *нарастване на веригата* – полимерната верига нараства чрез присъединяване на нова мономерна молекула:



.....



- *прекъсване на веригата* – нарастването на полимерната верига се преустановява вследствие на дезактивиране на последната присъединена реактивоспособна частица:



Това може да стане в резултат на *рекомбинация*, т.е. взаимно насищане на два реактивоспособни макро-радикала или в резултат на *присъединяване* към веригата на *нискомолекулен реактивоспособен радикал.*

В зависимост от вида на реактивоспособната частица (носителя на веригата), полимеризацията може да бъде:

- *радикалова* – това е верижен процес, при който веригата нараства чрез свободен радикал – частица, притежаваща несдвоен електрон; по радикалов механизъм полимеризират редица вещества, съдържащи в молекулата си двойни или тройни връзки между въглеродните атоми;

- *йонна (катионна и анионна)* – при йонната полимеризация носител на веригата е положителен или отрицателен йон, което дава наименованието и на двата вида йонна полимеризация – *катионна* (когато йона е положителен) и

дълго време се добавят повърхностно – активни вещества (емулгатори); получените по този метод емулсии се означават още като полимерни латекси – от тях полимерът се отделя чрез коагулация с различни електролити;

• *полимеризация в твърда фаза (твърдофазна полимеризация)* – твърдофазната полимеризация се използва за получаване на полимери в кристално състояние, под температурата им на топене; иницирането на процеса се извършва най-вече по физичен път (чрез γ -лъчи, бързи електрони и др.).

8.3.2. Поликондензация

Поликондензацията е процес на взаимодействие между молекулите на един или няколко мономера с различен строеж, съдържащи реактивоспособни функционални групи ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.), при което се получава *полимер* и се отделят *нискомолекулни странични продукти* (вода, амоняк, хлороводород и др.). В този случай *полимерът се отличава по елементарен състав от мономера*.

Реакциите, които протичат при поликондензацията са същите като при нискомолекулните съединения (естерифициране, амидиране и др.), но се извършват многократно в процеса на нарастване на веригата, затова се наричат полиестерификация, полиамидиране и др. В зависимост от броя на функционалните групи в мономерната молекула, при поликондензацията се получават различни продукти – монофункционалните съединения дават нискомолекулни продукти, бифункционалните – линейни или циклични високомолекулни продукти, а три- и тетрафункционалните – пространствено-омрежени полимери.

Реакцията на поликондензация е *обратима*, т.е. едновременно протичат два процеса: на *образуване* на продуктите и на тяхното *разграждане* (деструкция). Последната може да протече под действие на функционалните групи, съдържащи се в мономерите, или при взаимодействие на образувания продукт с получените в хода на процеса странични нискомолекулни съединения. Вследствие на тази обратимост в определен момент от хода на процеса настъпва *равновесие*, на което съответства образуван полимерен продукт с определена молекулна маса. При поликондензацията се получават полимери с *по-ниска молекулна маса* от тази на полимерите, получени чрез полимеризация. За получаване на полимери с по-висока молекулна маса е необходимо *непрекъснатото отвеждане на получените в процеса на поликондензацията нискомолекулни странични продукти*, и стриктно спазване на еквивалентното съотношение на функционалните групи.

Когато реакцията, водеща до образуване на полимера протича обратимо (двупосочно), поликондензацията се нарича *равновесна*. Тогава, когато реакцията протича едностранно (необратимо), поликондензацията се означава като *неравновесна*.

Технологично поликондензацията може да се проведе *в стопилка, разтвор, емулсия, суспензия, в твърда фаза или на граничната повърхност на две фази (междофазна поликондензация), в присъствие или в отсъствие на катализатори*.

Полимерите, получени при поликондензацията проявяват терморективни свойства, което се обуславя от строежа на молекулата им. Представители на тази група са епоксидните, полиестерните, фенолформалдехидните смоли,

полиамидите, полиуретаните – всички те с широко приложение като конструкционни материали.

Получаване на присадени (привити) и блок съполимери. При синтеза на такива полимери се изхожда от различни по химичен състав *хомополимери*, или от *хомополимер и мономер*, който се различава по химичен състав от мономерното звено на хомополимера. Използват се следните методи:

- **предаване на веригата чрез полимера** – изходните вещества са хомополимер и мономер, който полимеризира в присъствие на полимера; образуваният макрорадикал откъсва атом от полимерната верига на изходния полимер, с което се дезактивира и заедно с това създава *активен център*: ако активният център възникне в края на полимерната верига на изходния полимер, крайният продукт е *блоксъполимер*; ако се образува в средата на веригата – образуваният продукт е присаден съполимер;

- **чрез активиране на молекулите на полимера** – при този метод под влияние на външно физично въздействие (топлинно, светлинно, механично, йонизиращо лъчение и др.) във веригата на хомополимера възниква активен център, по който се присъединява втория полимер;

- **чрез въвеждане на функционални групи в полимера** – в макромолекулата на хомополимера се въвеждат функционални групи, които лесно се разпадат при нагриване или облъчване с образуване на свободни радикали – получените радикали инициират полимеризацията на втория мономер.

За разлика от получените по конвенционалните методи съполимери, присадените или блоксъполимерите притежават свойствата и на двата полимера.

1.4. Особенности на полимерните материали

Разликата между полимерите и нискомолекулните съединения намира израз в няколко посоки.

Механични свойства.

Механичните свойства на полимерите са съчетание от свойствата на нискомолекулните твърди тела и течностите. Те са с *висока якост при значителна високо-еластична деформация* (в голяма степен обратима). За разлика от деформацията при нискомолекулните тела, която е енергетично обратима, при полимерите тя е само геометрически обратима – част от енергията се превръща в обема на полимера в топлина. Явлението се нарича *хистерезис* (изоставане на реакцията на системата от изменението на външното въздействие) и е характерно за полимерните материали при периодични въздействия: деформиране – възстановяване, нагриване – охлаждане, намагнитване – размагнитване и др.

Вискозитет на полимерните разтвори и стопилки.

Разтворите на полимерите и полимерните стопилки са с повишен вискозитет и проявяват редица термодинамични аномалии т.е. поведението им при течене силно се различава от това на идеалните течности. Аномалиите са свързани с промяната на вискозитета на системата в процеса на течене (псевдо пластичност, реопексия, дилатансия, тиксотропия).

Набъбване.

Характерна особеност на полимерните материали е способността им да

набъбват в нискомолекулни течности, при което се образуват системи, междинни по свойства между твърдите тела и течностите. При повечето полимери набъбването предхожда разтварянето, но за някои полимерни материали това състояние е устойчиво.

Висока анизотропност на свойствата.

Анизотропността се дефинира като нееднаквост на качествената характеристика на дадено свойство в две взаимно перпендикулярни направления. Това позволява от полимерните материали лесно да се изработват редица асиметрични изделия като влакна, фолия и др.

Релаксационен характер на свойствата

Една от най-специфичните особености на полимерите е релаксационният характер на техните свойства, т.е. те силно зависят от вида на въздействие и времето. Тези основни особености в свойствата на полимерните материали позволяват те да бъдат обособени в отделна група.

Причините за особеностите в свойствата на полимерите са няколко.

- ***Вътрешното въртене на молекулите.*** Основно свойство на полимерите е *гъвкавостта* на макромолекулите, която се обуславя от вътрешното въртене на отделни части от макромолекулата около химичните връзки. Възможностите за въртене се определят от енергетичното състояние на макромолекулата и потенциалната бариера. Когато въртенето се осъществява без разкъсване на химичната връзка, то се нарича *конформационно*. Образуваните при това въртене конформации се наричат *изомери*. Преходът от една конформация в друга протича с висока скорост, поради което разделянето на изомерите по химичен или физичен път е невъзможно. Превръщанията, съпроводени с разкъсване на химични връзки, водят до образуване на *пространствени (стереоизомери)* и се наричат *конфигурационни*. Стереоизомерите са устойчиви и могат да бъдат разделени чрез химични или физични методи.

- ***Полимерите се изграждат от дълги верижни молекули (макромолекули).*** Специфичният комплекс от свойства се проявява най-добре при линейните (верижните) високомолекулни съединения. С възникването на тримерните мрежи, високомолекулните съединения стават *неразтворими, нетопими и неспособни* към високоеластични деформации, и почти загубват комплекса специфични свойства.

- За полимерите са характерни два типа рязко различаващи се по енергия и дължина връзки: *химичните връзки между химичните елементи, изграждащи полимерната молекула, и напречните връзки, образуващи се в резултат на междумолекулните контакти*. Първите са много по-здрави и с по-висока енергия от вторите. Междумолекулните взаимодействия се определят от *енергията на кохезия*. Тя определя комплекса от физични и физикохимични свойства на веществата и в частност на полимерите (агрегатно състояние, разтворимост, летливост, механични характеристики, вискозитет, омокряне и пр.). Чрез промяната на кохезионната енергия (нагриване, пластификация) е възможно да се регулират и управляват редица свойства на полимерните материали като деформируемост, еластичност и др.

• **Гъвкавост на полимерните вериги.** Естествената анизотропия, двата типа връзки и асиметричността на макромолекулата (дължината и е десетки хиляди пъти по-голяма от напречните ѝ размери), определят едно от най-важните свойства на макромолекулите – тяхната *гъвкавост*. Гъвкавостта се дължи на *сравнително свободното въртене на части от макромолекулата около простите химични връзки без тяхното разкъсване*. Количествената мярка за гъвкавостта на макромолекулите е *дължината на сегмента* на макромолекулата. Сегментът представлява *елемент от полимерната верига съставен от няколко звена, положението на които в пространството не зависи от положението на съседните на тях звена*. Сегментът моделира адекватно физичните свойства на полимерната верига и проявява сравнителна самостоятелност. В зависимост от условията на определяне, сегментът за една и съща полимерна верига може да има различни размери.

• Гъвкавостта определя *високата еластичност* на полимерите. Наличието на две структурни единици в полимерните системи – верижна макромолекула и сегмент – които се проявяват в различни случаи независимо една от друга, е характерно само за полимерите и е причина за особено физично състояние, наречено *високоеластично*. При него макромолекулите се намират в твърдо агрегатно състояние, а техните сегменти – в течно. Това предопределя и големите обратими високоеластични деформации.

Структурообразуване в полимерите. Надмолекулни структури.

Друга причина за особените свойства на полимерите е *степенна подреденост* на верижните макромолекули или т.н. *надмолекулни структури*. Степента на подреденост на макромолекулите зависи от тяхната *гъвкавост и енергията на междумолекулните взаимодействия*, която пък определя агрегатното състояние на полимера. В зависимост от съотношението на силите на вътрешни и междумолекулни взаимодействия, и условията, в които се намира полимера, възникват различни надмолекулни структури. Когато преобладават вътрешномолекулните сили на взаимодействие макромолекулите образуват *глобули*, характеризиращи се с най-малка повърхност и енергия. В разтвор или стопилка полимерите образуват *линейни* структури, които могат да преминат в по-големи агрегати – *фибрили*.

Агрегирането на тези първични структури в определени условия води до образуване на по-сложни кристални образувания като *сферолити* или *пластинчати кристали*. Сферолитите са най-често срещаните надмолекулни структурни образувания и могат да бъдат *радиални* или *кръгообразни*.

1.5. Агрегатни, фазови и физични състояния на полимерите

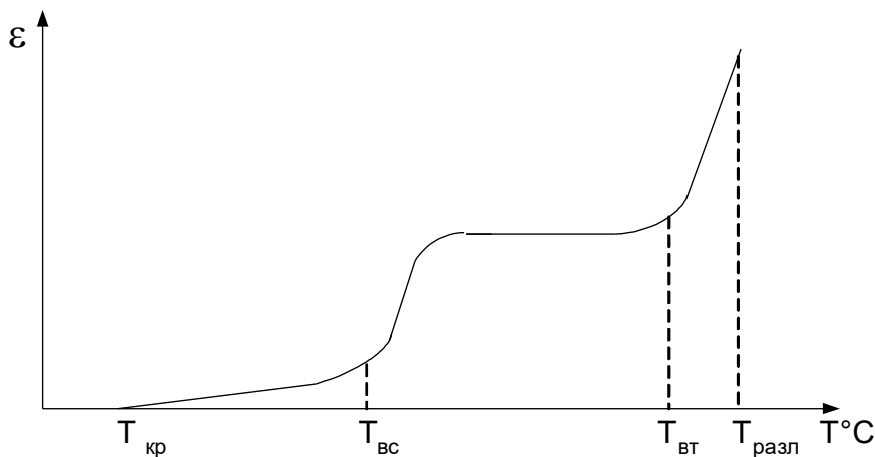
Материята съществува под формата на следните агрегатни състояния: *твърдо, течно, газообразно и плазма*. Първите две са известни още като *кондензирано състояние* на материята. При полимерите *не се наблюдава газообразно агрегатно състояние*.

Понятието “агрегатно състояние” не характеризира напълно състоянието на материята, поради което се използва и понятието “*фазови състояния*”. От термодинамична гледна точка “*фаза*” се нарича *съвкупността от всички хомо-*

генни части на една система, с еднакъв химичен състав и свойства във всички точки, отделени от останалите нейни части с фазова граница. Различават се три фазови състояния: твърдо, течно и газообразно. Твърдото (кристалното) фазово състояние се характеризира с наличие на далечен порядък в подреждането на градивните елементи (йони, атоми, молекули). Течното (аморфно) фазово състояние се характеризира с отсъствие на далечен порядък. Подобно на газообразното агрегатно състояние, при полимерите отсъства газообразното фазово състояние.

1.5.1. Аморфно фазово състояние

Аморфното фазово състояние е характерно за полимерите. При него липсва далечен порядък в разположението на молекулите. На аморфното фазово състояние съответстват две агрегатни състояния – твърдо и течно. Преходът от твърдо в течно агрегатно състояние и обратно не е свързан с промяна на фазовото състояние на полимера, а температурата, при която протича, се нарича температура на встъкляване (T_g).



Фиг. 5. Термомеханична крива на полимерите

Освен агрегатни и фазови, при полимерите различаваме и физични състояния. Аморфните полимери могат да съществуват под формата на три физични състояния: стъклообразно, високоеластично и вискозотечно. Те се отличават едно от друго по свойствата си, чрез изменението на които може да се определи температурата на прехода от едно физично състояние в друго.

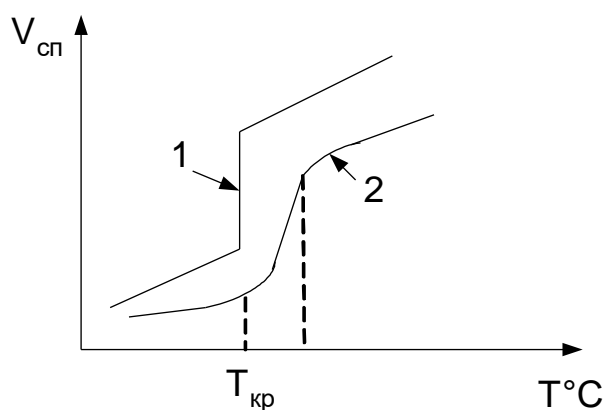
Преходите на полимерите от едно физично състояние в друго се определят по термомеханичния метод, който изследва промяната в деформацията на полимера ϵ под действието на постоянно напрежение σ , при бавно изменение на температурата T . Получените криви се наричат термомеханични криви и характеризират физичните състояния на полимера и прехода му от едно физично състояние в друго такова (фиг. 5).

При ниски температури, под т. нар. температура на крехкост на полимера ($T_{крх}$) и сегментите, и целите макромолекули са в покой. С повишаване на температурата подвижността на сегментите нараства. Този участък от кривата, разположен между $T_{крх}$ и $T_{вс}$, съответства на стъклообразното физично състояние на полимерите – то се характеризира с ниски еластични деформации поради

значително по-голямата енергия на междумолекулни взаимодействия в сравнение с енергията на топлинното движение на молекулите. При *температурата на встъпяване* $T_{вс}$ (T_g) деформацията рязко нараства – този участък от термомеханичната крива съответства на *вискоеластичното състояние*, за което са характерни *значителни обратими еластични деформации*, които малко зависят от температурата. Краят на участъка се отбелязва от *температурата на втечняване* $T_{вт}$ (T_m). След нея полимерът преминава във *вискозно-течно физично състояние*. За него са характерни *големи необратими деформации*, които са резултат от последователното преместване на сегментите един спрямо друг, вследствие на което полимерът “тече”. То се ограничава от *температурата на разлагане (деструкция) на полимера* ($T_{разл}$).

1.5.2. Кристално фазово състояние на полимерите

Прехода от течно в кристално състояние при нискомолекулните вещества се съпровожда с изменение на подвижността на молекулите и тяхното взаимно разположение, което пък води до изменение на всички свързани с това свойства: специфичен обем, вътрешна енергия и др. Преходи от такъв вид, свързани със скокообразно изменение на свойствата (топене, кристализация, сублимация и др.) се наричат *преходи от първи род* и протичат при постоянна температура (фиг. 6).



Фиг. 6. Схема на фазов преход при нискомолекулните вещества (1) и полимерите (2)

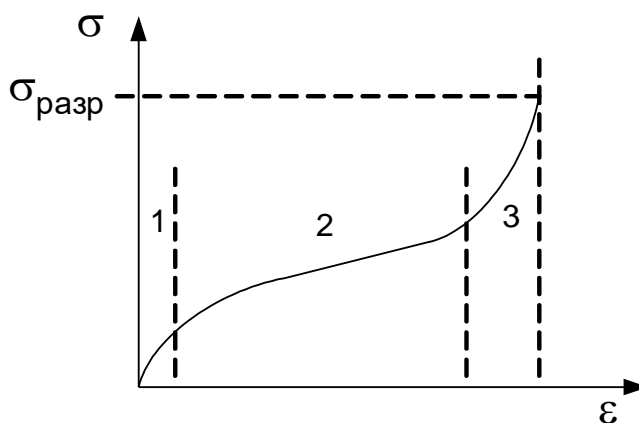
При полимерите фазовите преходи се осъществяват *постепенно*, в *определен температурен интервал*. Кристализацията може да протече от разтвор или стопилка, при определена температура и степен на пресищане. Първият етап на процеса се изразява в образуване на центрове на кристализация (зародиши), а вторият – в нарастване на кристалните образувания. Върху скоростта на процеса и вида на образуваните кристални структури оказват влияние както условията в които се провежда (скоростта на охлаждане, наличието на добавки) така и размерите, формата, гъвкавостта на макромолекулите, вида и разположението на заместителите в полимерната верига.

1.6. Деформационни свойства на полимерите. Механична якост

Широкото използване на полимерните материали се основава на техните ценни механични свойства, особено *високата якост в съчетание с възмож-*

ността за високи обратими деформации. Това съчетание от свойства се определя от специфичната структура на полимерите – наличието на два вида химични връзки с различна дължина и енергия: здрави и с висока енергия връзки между атомите в основната верига, и сравнително по-слабите междумолекулни връзки между полимерните вериги.

Информация за деформационните свойства на полимерите дава зависимостта “напрежение-деформация” (деформационна крива), вида на която се определя от фазовото и физично състояние на деформируемия полимер (фиг. 7). *Първият участък* на кривата съответства на малки деформации, които се изменят линейно с нарастване на напрежението; *вторият участък* съответства на развитието на високоеластична деформация, а *третият* – на малки изменения на деформацията при сравнително бързо нарастване на напрежението.



Фиг. 7. Зависимост “напрежение – деформация” (деформационна крива) на полимерите

Разрушаването на полимера се предхожда от рязко нарастване на обратимите деформации. Те са близки по характер с високоеластичните деформации, които са характерни за високоеластичното състояние на полимерите, и се означават като “принудено-еластични”, а състоянието на полимера в което се наблюдават се нарича “принудена еластичност”.

Под “якост” на едно тяло се разбира *способността му да издържи на приложеното натоварване без да се разрушава*. Тя се характеризира с напрежението, предизвикващо разрушаването му и се определя посредством деформационната крива. Времето от момента на прилагането на усилието до момента на разрушаването се нарича *дълготрайност* на материала. Временната зависимост на якостта при статично натоварване се нарича *статистическа умора*, а тази при динамично натоварване – *динамична умора* на материала. Т.е. якостта на материалите, в това число и на полимерите, има *временен* характер.

Механичната якост на полимерите зависи от структурата им:

- *ориентация на макромолекулите* – при ориентираните полимери енергията на взаимодействие между близко разположените макромолекули е значително по-висока, което повишава механичната якост в посоката на ориентиране (анизотропия на механичните свойства, усилващ ефект);

- *вида и размерите на надмолекулните структури* – полимерите с фибрилярна надмолекулна структура притежават по-висока механична якост от тези с глобулярна;

– *наличието на добавки* – внасянето на добавки към полимера е един от начините за подобряване на експлоатационните им свойства в това число и на механичната якост – веществата, повишаващи механичната якост на полимера се наричат *активни добавки*;

– *степенята на омрежване в пространствено-съшитите полимери* – с увеличение на степента на омрежване и броят на напречните връзки между макромолекулите, еластичните свойства на полимерите се влошават, тъй като те препятстват “изправянето” на макромолекулите в процеса на деформация.

В практиката се използват различни методи за регулиране на структурата на полимерите, а от там и на механичните им свойства още в процеса на синтеза им.

1.6.1. Релаксационни свойства

Най-общо под *релаксация* се разбира *процесът на преминаване на една система от неравновесно в равновесно състояние вследствие на топлинното движение на структурните елементи, които я изграждат*. Ходът на тези процеси зависи от *температурата* (определя кинетичната енергия на частиците), *енергията на между-молекулните взаимодействия, структурата на макромолекулата*. При нискомолекулните вещества релаксационните процеси протичат мигновено, докато при полимерите, поради големите размери на макромолекулите и от там затрудненото преместване на сегментите и целите вериги, времето за релаксация може да бъде значително по-голямо (от порядъка на денонощия или месеци).

Деформационните свойства на полимерите се определят от строежа на макромолекулата и се характеризират със следните особености:

- *ориентацията и кристализацията* на макромолекулите в процеса на деформация се определя от химичната природа и пространствената структура на макромолекулите;

- *за аморфните полимери* са характерни следните видове деформация: *линейна* – обуславя се от ограничената подвижност на сегментите; *високоеластична* – обуславя се от възможността за свободно движение на сегментите и гъвкавостта на полимерната верига, и е обратима; *вискозно течене* – обуславя се от възможността за преместване на макромолекулите една спрямо друга и е необратима; *вискозноеластична* – съчетава високоеластична обратима и вискозно-течна необратима деформация в реалните полимери;

- *при частично кристализиращите полимери* деформационните свойства се определят от *природата на кристалната фаза*, наличието на която определя линейна деформация и ускорено протичане на релаксационните процеси.

1.6.2.1. Релаксационни свойства на аморфните полимери.

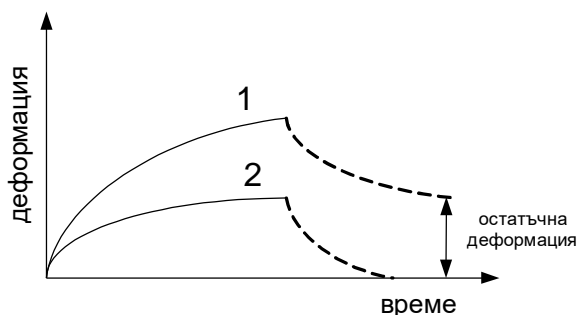
Изменение на деформацията под действие на постоянно натоварване. Пълзене.

При натоварване на аморфните полимери с *постоянно усилие* (фиг. 8), с течение на времето деформацията нараства – при неомрежените полимери до момента на разрушаването му, а при омрежените – до определена крайна стой-

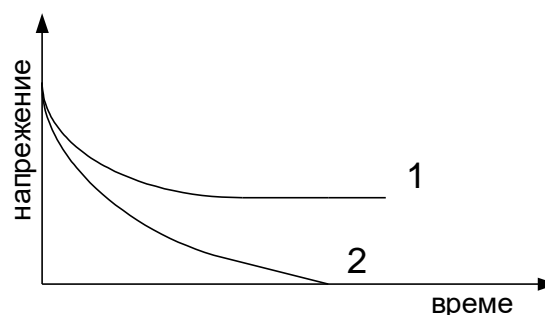
ност, която зависи от големината на приложеното натоварване. Нарастването на деформацията на полимера под действие на постоянно натоварване се нарича *пълзене*. Явлението има релаксационен характер и е свързано с вискозноеластичните свойства на аморфните полимери. При *несъшитите полимери* то се дължи на разгъването на макромолекулите и приплъзването им една спрямо друга. Напречните връзки в омрежените полимери препятстват последния процес и деформацията се ограничава до определена стойност. След снемането на натоварването, поради липса на необратими деформации, съшития полимер възстановява началната си форма. При несъшитите полимери това не се наблюдава поради наличие и на необратими деформации. И в двата случая обаче за *протичане на релаксационния процес се изисква време*.

Релаксация на напрежението под действие на постоянна деформация.

Ако полимерът се деформира бързо до определена деформация и се фиксира в това положение (фиг. 9), при постоянна температура, с времето се наблюдава изменение на напрежението. В този случай при деформацията макромолекулите се разгъват до определено неравновесно положение, но впоследствие, поради топлинното си движение, те отново се стремят да преминат в нова равновесна конформация и напрежението намалява. При *неомрежените полимери*, поради отсъствието на напречни връзки, вследствие на релаксационните процеси, *напрежението намалява до нула*. В *омрежените полимери* напречните химични връзки препятстват пълното възстановяване на формата на макромолекулите и *напрежението намалява до една определена равновесна стойност*.



Фиг. 8. Криви на пълзене на аморфните полимери:
1 – неомрежени; 2 – омрежени



Фиг. 9. Релаксация на напрежението в полимерите:
1 – неомрежени; 2 – омрежени

Хистерезис.

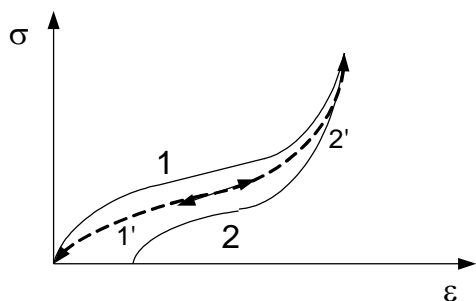
Във високоеластично състояние подвижността на сегментите в полимерната верига се проявява най-пълно, без да се променя взаимното разположение на макромолекулите вследствие на приложеното въздействие. Деформациите в този случай са големи и обратими, но тази обратимост се проявява в продължение на сравнително голям период от време. Когато скоростта на деформация е по-голяма от скоростта, с която макромолекулите се преустройват под външното въздействие, деформацията не успява да се развие напълно (фиг. 8.8), т.е. отсъства началната фаза на линейно изменение. При снемане на нато-

варването скоростта на разтоварване е по-голяма от тази, с която макромолекулите възвръщат началното си състояние. Поради това деформацията не достига равновесната си стойност. Този ефект се означава като *хистерезис* – на практика графичните зависимости “напрежение – деформация” при натоварване и разтоварване на полимера с външно усилие не съвпадат и се появява т. нар. “*хистерезисна бримка*” (фиг. 10).

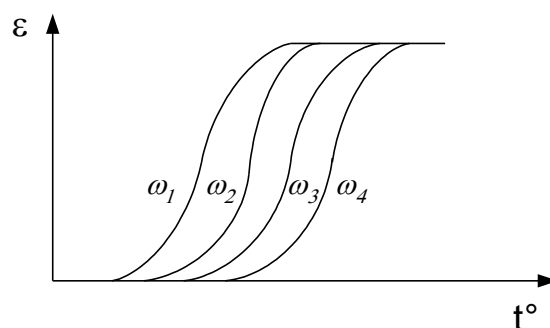
Площта, ограничена от кривата на натоварване 1 и абсцисата, представлява работата, извършена за деформацията на полимера. Площта, ограничена от кривата на разтоварване 2, представлява работата извършена за връщането на полимера в равновесното му състояние. Разликата между двете съответства на площта на хистерезисната бримка и представлява енергията, която се натрупва в полимера вследствие на цикъла “*натоварване-разтоварване*” и се означава като *хистерезисни загуби*.

При циклични натоварвания с честота ω напрежението се изменя по синусоидален закон ($\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t$), а деформацията следва същия закон ($\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t$). Когато времето за действие на деформиращото усилие е по-голямо от това за релаксация, напрежението и деформацията съвпадат по фаза и хистерезисните загуби са *малки*. Когато обаче периодът на действие на силата е близък с този на релаксация, напрежението и деформацията не съвпадат по фаза, т.е развитието на деформацията “*закъснява*”. Това се изразява в *отместване на синусоидалната крива*, описваща процеса, с фазов ъгъл φ : ($\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin (\omega t - \varphi)$).

Големината на фазовия ъгъл и от там големината на хистерезисните загуби при многократни циклични натоварвания зависят от температурата и скоростта на действие на силата (честотата ω) (фиг. 11). Влиянието на двете величини е *аналогично* – колкото е по-висока температурата, при толкова по-висока честота (по-малко време на действие на силата) полимера преминава от стъклообразно във високоеластично състояние и обратно – колкото е по-висока честотата (по-малко времето на въздействие), толкова е по-висока е температурата, при която се осъществява този преход (по-висока T_g). Тази зависимост се изразява чрез *принципа на температурно-временната суперпозиция*.



Фиг. 10. Зависимост “напрежение - деформация” за аморфен полимер:
1 – при натоварване с определена сила;
2 – при прекратяване действието на силата; 1'-2' – равновесна крива



Фиг. 11. Изменение на деформацията на полимера при циклични натоварвания с различна честота ($\omega_1 < \omega_2 < \omega_3 < \omega_4$)

Спектър на времената на релаксация.

За даден полимер времето на релаксация не е еднозначно дефинирана величина и се определя от следните особености на полимерите:

➤ поради особеността на строежа на полимерните вериги се извършва *топлинно движение на различни структурни елементи* – звена, сегменти, по-сложни участъци от макромолекулата с различната им дължина, атоми и атомни групи – всяко от тях с различна продължителност;

➤ между полимерните макромолекули с различна дължина действат *сили на взаимодействие*, водещи до възникване на *надмолекулни структури* – времето за релаксация на всяка от тях е различно.

Като резултат от това *общото време на релаксация на реалния полимер се състои от “набор” от времената на отделните елементи*, известен още като *спектър на времената на релаксация*. Върху него оказва влияние *химичната природа на полимера* (поляризируемост, наличие на заместители в основната верига, разклоненост на полимерната верига и др.).

1.6.2.1. Релаксационни свойства на кристалните и кристализиращите полимери.

Кристален полимер се нарича този, в който кристалната фаза е формирана в процеса на синтеза му. *Кристализиращ* е този полимер, който се получава аморфен, а кристалната фаза се формира в последствие – или в процеса на съхранението му, или при прилагане на външно ориентиращо въздействие (например натоварване на опън).

Описаните релаксационни явления са характерни за аморфните полимери във вискоеластично състояние, когато междумолекулните взаимодействия са по-слаби и е възможно сравнително свободното движение на сегментите при прилагане на външно въздействие. *При аморфни полимери в стъклообразно състояние и при кристалните или кристализиращи такива, релаксационните процеси са затруднени* поради силно изразеното *взаимодействие между структурните звена*. Това пречи на връщането на макромолекулите към първоначалното им състояние – формираната вследствие на външното въздействие кристална структура е устойчива на топлинното движение на структурните звена, поради което трудно се наблюдават релаксационни процеси.

Влиянието на фактора “време” върху преместването на различните структури в кристалните и кристализиращите полимери се изразява най-общо в следното:

- *релаксационен характер на процесите на кристализация* – скоростта на нарастване на възникналите ориентирани структури (асоциати) зависи от скоростта на протичане на релаксационните процеси в полимера;

- *наличие на интервал на топене при кристалните полимери* – несъвпадение на температурата на кристализация $T_{кр}$ и температурата на топене $T_{т}$;

- *възникване на процеси на рекристализация* под действие на механично напрежение в кристализиращите полимери;

- *забавяне процесите на релаксация на напрежението* поради присъствието на кристална фаза;

- *забавяне процесите на пълзене* в кристализиращите полимери.

1.6.3. Реологични свойства на полимерите

Реологичните свойства характеризират поведението на полимерите при деформиране. Те определят зависимостта между напрежението, деформацията и скоростта на деформация. Измерени при различни температури, за полимери с различна молекулна маса и различен химичен състав, тези зависимости дават информация за структурата на полимерите и структурните промени в тях. Стъклообразните полимери текат при температури по-високи от температурата на встъкляване, кристалните преминават в течно състояние при температури над температурата им на топене.

Под действие на външни сили при полимерите в течно състояние възниква необратима деформация, наречена още *пластична*. За разлика от нискомолекулните течности, при теченето на полимерите към пластичната деформация се добавя и *еластична (обратима)* такава. За разлика от пластичната, която може да нараства неограничено в процеса на течене, еластичната е ограничена по стойност. Полимерните системи, които могат да текат и едновременно с това да проявяват еластичност, се означават като *вискозно-еластични*.

1.6.3.1. Вискозитет

Известно е, че връзката между напрежението и скоростта на деформация при течене се изразява със закона на Нютон:

$$\tau = \eta \cdot v,$$

където: τ е напрежението, $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$; v е скоростта на преместване, cm^{-1} .

За полимерите теченето се описва със закона на Оствалд – Де Вил (степенен закон на течене):

$$\tau = \eta \cdot v^n$$

Степенният показател n се нарича *индекс на течене* и малко зависи от напрежението и скоростта на преместване.

η е коефициент на пропорционалност между напрежението и скоростта на преместване, и се нарича *вискозитет*:

$$\eta = \tau / v$$

Вискозитетът характеризира съпротивлението на течността спрямо приложената деформация, или още вътрешното триене. При полимерите стойността на вискозитета зависи от природата на полимера и температурата.

1.6.3.2. Механизъм на течене на полимерите.

Съгласно съществуващите теории, теченето на *нискомолекулните* течности се осъществява чрез *прескачането на отделни молекули в съседно "свободно" положение* – това може да стане спонтанно под действие на топлинното движение, или под действие на външно приложено напрежение τ . Т.е. теченето се осъществява при наличие на свободен обем в близост до молекула, която притежава достатъчно енергия за да напусне местото си и да премине в ново. При полимерите е невъзможно едновременното преместването на дългите макромолекули, затова *теченето се осъществява чрез последователно преместване на техните сегменти*. Това преместване е толкова по-вероятно, колкото по-висока е *топлинната енергия на системата* и колкото *по-голям е свободният обем* в полимера.

1.6.3.3. Реологично поведение на полимерите.

Реологичното поведение на полимерите и техните разтвори се определя от *температурата, природата на полимера* (молекулна маса, молекулно-масово разпределение) и *условията, при които се извършва теченето* (напрежение, скоростта на преместване).

Съществуват следните случаи на реологично поведение на полимерите:

- *Нютоново* – *напрежението е пропорционално на скоростта на преместване* (фиг. 12, крива 1). В този случай процеса на течене не е свързан със структурни изменения в полимера, описва се със закона на Нютон за течностите и поведението се характеризира като *Нютоново*;

- *псевдопластично* – с нарастване на напрежението *скоростта на течене се изменя по бързо отколкото предвижда закона на Нютон* за течене (фиг. 12, крива 2), т.е вискозитетът намалява.

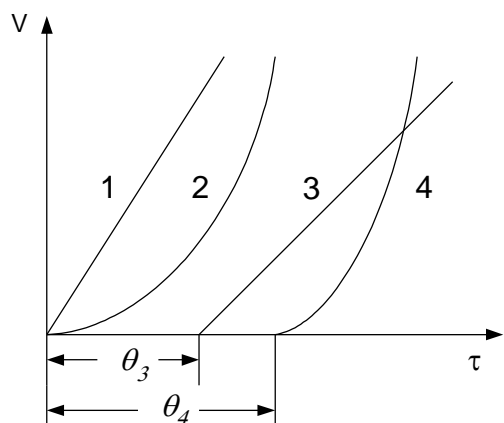
Ускореното течене и намаляването на вискозитета се обуславят от *изменения в структурата на полимера*. Вискозитетът, който зависи от напрежението и скоростта на преместване се нарича *ефективен (структурен) вискозитет*.

Зависимостта на вискозитета от напрежението и скоростта на преместване се означава като *аномалия на вискозитета*. При някои полимери въвеждането на добавки (пълнители) оказва влияние върху реологичното поведение и теченето се проявява едва след достигането на определена *гранична стойност* на приложеното напрежение, след което системата се отнася или като Нютонова или като пластична (фиг. 12, криви 3 и 4).

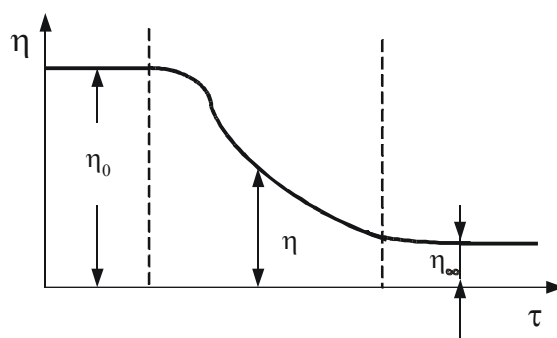
Реологичното поведение на полимерите се описва чрез *кривите на течене*, изразяващи зависимостта между напрежението и скоростта на преместване. Кривата на течене (фиг. 13) има S-образна форма: при много ниски и много високи стойности на напрежението и скоростта зависимостта между тях е право-пропорционална, което съответства на т. нар. *най-голям (η_0) и най-малък (η_∞) Нютонов вискозитет*.

В тези условия не протичат структурни изменения под влияние на деформирането и *вискозитетът се запазва относително постоянен*. Средният криволинеен участък се означава като *структурен* – в този интервал от напрежения и скорости настъпват *значителни структурни изменения* (разрушаване на надмолекулни структури, ориентация на макромолекулите по посока на теченето и др.), които се изразяват в *промяна на вискозитета на полимера*.

Когато теченето е съпроводено без разкъсване на химични връзки (физично течене), тези изменения са обратими и при премахване на деформиращото напрежение полимерът възстановява първоначалната си структура. Явлението се нарича *тиксотропия*.



Фиг. 12. Типове реологично поведение на полимерите: 1 – Нютоново; 2 – псевдопластично; 3 – идеално пластично; 4 – неидеално пластично



Фиг. 13. Пълна крива на течене на полимерите

Когато кривата на течене съдържа и трите участъка тя се означава като *пълна*. При редица полимери обаче получаването на пълната крива е невъзможно – това е свързано с високата молекулна маса, високата еластичност и ориентацията на макромолекулите в потока по време на течене.

1.6.3.4. Зависимост на вискозитета от температурата и молекулната маса на полимера

• *Зависимост на вискозитета от температурата.* Температурната зависимост на вискозитета на полимерите се изразява от уравнението на Френкел-Айринг, което дава възможност да се определи и *активиращата енергия на вискозно течене* на полимера ΔU :

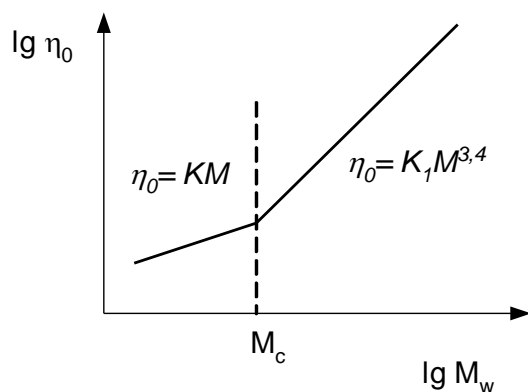
$$\eta_0 = A \cdot e^{\Delta U/RT},$$

където: A е константа, отчитаща влиянието на структурни фактори и молекулната маса върху вискозитета; ΔU – активиращата енергия на вискозно течене; R – универсалната газова константа; T – абсолютната температура, К.

От израза $\ln \eta_0 = \ln A + U/R \cdot 1/T$, в логаритмични координати се получава права, от наклона на която може да се определи *активиращата енергия на вискозно течене* – това е енергията, която е необходима на сегмента за преодоляване на влиянието на съседните на него в макромолекулата. Тя всъщност дава информация до каква степен вискозитета на полимера зависи от температурата.

• *Зависимост на вискозитета от молекулната маса на полимера.* Най-общо с увеличаване на молекулната маса вискозитетът на полимерите нараства. Това влияние е най-ясно изразено върху *най-големия Нютонов вискозитет* η_0 , тъй като при ненютоновите режими на течене влиянието на молекулната маса отслабва.

При *най-малкия Нютонов вискозитет* зависимостта на вискозитета от молекулната маса е *линейна*. Аномалията на вискозитета зависи от молекулно-масовото разпределение на полимера – този ефект се проявява по-силно при полимери с широко молекулно-масово разпределение.



Фиг. 14. Зависимост на вискозитета на полимерите от молекулната маса

При ниски молекулни маси вискозитетът е пропорционален на средно-масовата молекулната маса M_w (фиг. 14):

$$\eta_0 = K \cdot M_w,$$

където K е константа на пропорционалност. След определена стойност на M_w гъвкавостта на макромолекулите нараства, но нараства и вероятността от затруднено движение на сегментите поради “преплитане” на дългите макромолекули. В този случай вискозитета се определя от израза:

$$\eta_0 = K \cdot M_w^{3,4},$$

1.7. Реакции на превръщане в полимерите

Разнообразните химични превръщания във високомолекулните съединения позволяват да се модифицират свойствата им, да се разшири областта им на приложение и да се синтезират нови полимери. В химията на полимерите се различават две големи групи реакции: *макромолекулни* и *полимераналогични*.

Първата група включва реакции, които не са свързани със съществено изменение на химичния състав, но водят до изменение на степента на полимеризация. Такива са *реакциите на деструкция* (стареене на полимерите) и *реакциите на структуриране* (вулканизация, втвърдяване и др.). Към втората група спадат тези превръщания, при които се изменя химичната природа на мономерното звено, без видимо изменение на степента на полимеризация (каталитично хидриране, естерификация, циклизация и др.).

1.7.1. Реакции на деструкция.

Деструкция се наричат процесите на разрушаване на макромолекулите, съпроводени с изменение на структурата и намаляване на молекулната маса, което довежда до значително влошаване на физикомеханичните показатели на полимера. Тя може да протече под действие на различни фактори: *механични въздействия* (механодеструкция), *светлина* (фотодеструкция), *топлина* (термодеструкция), въздействие на *високоенергийни източници* (радиационна деструкция), *окислителни* (окислителна), *бактерии и гъбички* (биологична) и др. Когато протича под действие на физични фактори, деструкцията се означава като *физична*, а когато протича под действие на химични реагенти (киселини, аминок-

съединения, алкохоли) – като *химична*. Когато в резултат на процеса на деструкция се отделя мономер, процесът се нарича *деполимеризация*.

• *Термодеструкция*. При нагряване полимерите претърпяват редица физични и химични превръщания, които водят до образуване на течни или газообразни продукти, промяна във физичните характеристики, химичния състав и др. Устойчивостта на полимера към химично разлагане при високи температури определя неговата *термоустойчивост*. Тя се характеризира чрез *температурата*, при която започва видимото разграждане на полимера, чрез *продуктите на разлагане*, или чрез *кинетиката на процеса*.

Химичните превръщания, протичащи в полимерите при висока температура могат да се обособят в две големи групи: реакции, протичащи с *разкъсване на главната верига* (същинска деструкция) и такива *без разкъсването* и.

Реакциите, протичащи с разкъсване на главната верига се лимитират от енергията на връзките между атомите в нея – връзката между въглеродните атоми C – C се характеризира с висока енергия и е една от най-устойчивите. От значение за термоустойчивостта са и *заместителите* – с увеличаване на броя на заместителите във веригата енергията на връзката C – C намалява.

Реакциите, протичащи без разкъсване на главната верига се извършват с отделяне на странични заместители, което води до получаване на продукти с по-висока термоустойчивост, в някои случаи и до намаляване на разтворимостта.

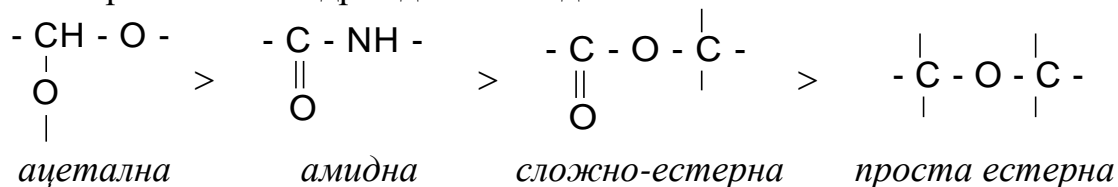
• *Механодеструкция*. Представлява *разрушаване на полимерните вериги под действието на механични въздействия*, най-често възникващи при преработката на полимерите (смилане, валцоване, смесване и др.) или в процеса на експлоатация на изделията. Дължи се на разкъсването на химични връзки, вследствие на което възникват макрорадикали с висока реакционна способност, които по-нататък могат да участват в други взаимодействия. Затова крайните продукти от механичната деструкция могат да бъдат както нискомолекулни вещества, така и линейни, разклонени или омрежени полимери. С механохимичните превръщания в полимерите е свързана *умората* на полимерните материали в процеса на тяхната експлоатация.

• *Фотохимична деструкция*. Това е *процес на разрушаване на полимера под действие на светлинната енергия*. Степента на деструкция в този случай зависи от *дължината на вълната на UV-светлина, интензивността на лъчението, структурата на полимера*.

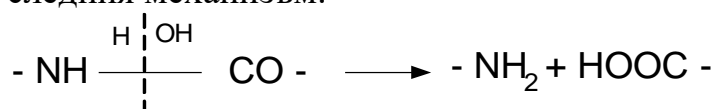
• *Химична деструкция*. Протича *под действието на химични агенти (вода, киселини, аминокъединения, алкохоли, кислород)*. Особено важна е *окислителната деструкция* под действие на кислорода на въздуха или окислителни. Активен окислител се явява *озонът*. Окислителната деструкция протича много по-интензивно в присъствие на светлина и при нагряване. Особено чувствителни към окисление са двойните връзки –C=C– в главната полимерна верига. При въвеждане в нея на Cl- или F-атоми, устойчивостта на полимерите на окислителна деструкция нараства.

Химичната деструкция може да протече и под действие на вода, киселини, алкохоли и др. В зависимост от фактора причиняващ деструкцията, тя може да бъде:

- *хидролиза* – протича под действие на водата или водни разтвори на киселини, основи или соли, и се съпровожда с присъединяване на молекула вода на мястото на разкъсване на химичната връзка. Различните полимери са в различна степен склонни към хидролиза – най-чувствителни са полимерите, съдържащи amidни и естерни връзки в макромолекулата си. Според склонността си към хидролиза връзките се подреждат по следния начин:



Например хидролизата на полимерите, съдържащи amidна връзка (полиамиди) протича по следния механизъм:



- *ацидолиза* и *аминолиза* – *ацидолизата* представлява *деструкция* на полимерите под действие на киселини, а *аминолизата* – *деструкция*, протичаща под действието на амини. И в двата случая се образуват по-нискомолекулни продукти.

В експлоатационни условия често е невъзможно да се диференцира действието на различните фактори, довели до *деструкцията* на полимера.

Деструкцията може да се използва *целенасочено* за *получаване на продукти с по-ниска молекулна маса* и от там улесняване на *преработката на полимера*. Този процес често се прилага при преработката на еластомерите и се нарича *пластициране*.

1.7.2. Реакции на структуриране.

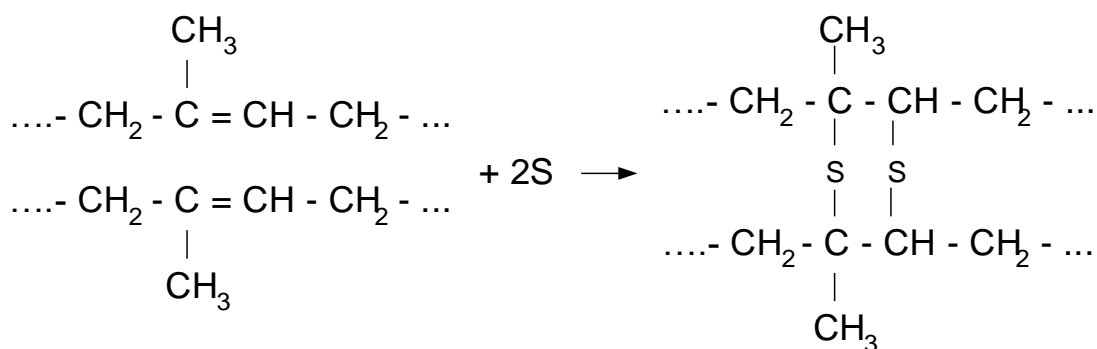
Реакциите на структуриране (съшиване) са тези, които водят до образуване на междумолекулни химични връзки и до получаване на пространствено-омрежени полимери. Химични връзки могат да възникнат както между въглеродните атоми на две съседни макромолекули, така и в присъствие на други химични реагенти.

Структурирането може да протече в процеса на синтезиране на полимера или при допълнителната му преработка – първата група реакции на съшиване са нежелателни, тъй като създават технологични затруднения.

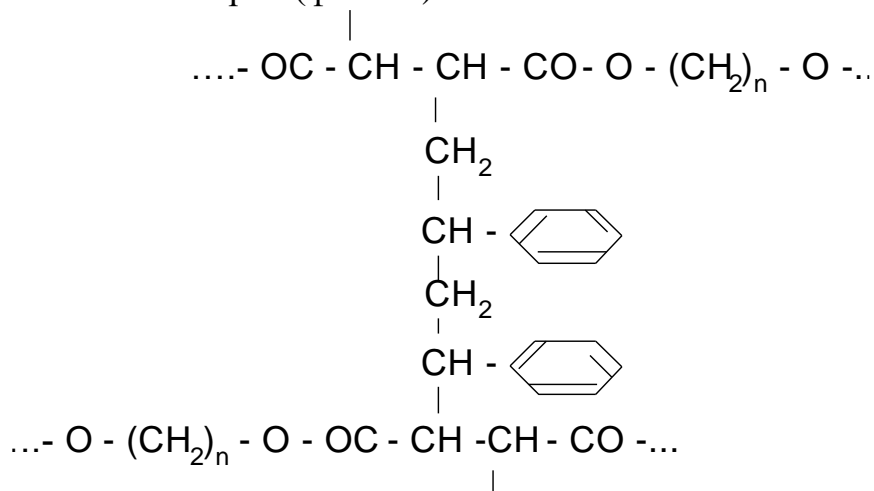
Реакциите на структуриране могат да протекат под действие на *физични фактори* (топлина, радиационно въздействие и др.) или в *присъствие на допълнителен компонент* – вулканизиращ агент, втвърдител и др. който, реагирайки с функционалните групи на полимера, да образува междумолекулни връзки.

В практиката процесите на съшиване на еластомерите се означават като *вулканизация*, а на останалите полимери – като *втвърдяване*:

- *реакция на вулканизация:*



• *реакция на втвърдяване* – например омрежването на ненаситените полиестери в присъствие на стирен (фиг. 15):



Фиг. 8. 15. Структура на омрежен ненаситен полиестер

И в двата случая се получават полимери с *омрежена структура*. При малък брой напречни връзки се получават меки, еластични материали. С увеличаване степента на съшиване твърдостта на материала нараства.

Реакциите на структуриране намират широко практическо приложение, тъй като именно *омрежените полимери притежават ценния комплекс от свойства, на които се основава тяхната експлоатация*.

Полимерите, образуващи пространствена мрежа вследствие на процеси на съшиване, се наричат *терморективни*. Тези, които при нагриване не образуват напречни връзки, а преминават от твърдо в пластично състояние, се наричат *термопластични*.

Реакциите на линейно удължаване на полимерната верига.

Те са свързани най-вече с взаимодействия на макромолекулите по крайните функционални групи. Пример за това са реакциите за получаване на блок-съполимери.

Реакции на функционалните групи (полимераналогични реакции).

В такива реакции могат да участват съединения с различни функционални групи, например: $-\text{CHO}$, $-\text{CClO}$, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$ и др. *На тези реакции се основава синтеза на редица полимери или тяхната модификация.*

1.8. Изисквания спрямо влакнообразуващите полимери

Природните и синтетичните полимери, които могат да се използват за производството на химични влакна, трябва да отговарят на следните условия:

а).да имат сравнително висока молекулна маса (висока степен на полимеризация);

б).да имат подходяща форма на макромолекулите (верижни асиметрични молекули без химична връзка между тях);

в).молекулите им да съдържат полярни групи;

г).да се разтварят и да образуват концентрирани разтвори или да се топят без разлагане; д).да са евтини и за получаването им да има достатъчно суровини.

От тези условия най-важни са първите две. Молекулната маса е първото много важно условие. От нея до голяма степен зависят разтворимостта на полимера и възможността за получаване на разтвори и устойчиви стопилки, както и условията за формуване на влакната и редица техни свойства.

За всеки полимер съществува определена стойност на степента на полимеризация, под която механичните свойства на влакната се влошават. Оптималната стойност на молекулната маса зависи от природата на полимера и условията на преработката му при получаването на химични влакна.

Второто много важно условие е полимерните молекули да бъдат с линеен строеж, с минимални разклонения и без напречни връзки между тях. При овлажняването линейните макромолекули лесно се разполагат успоредно на оста на влакната. Между тях възникват взаимодействия, сумарната енергия на които определя механичните свойства на влакната. Ето защо високата молекулна маса е необходимо, но недостатъчно условие за използването на даден полимер за получаване на влакна. Например, от двата, широко разпространени в природата полизахарида - целулоза и нишесте, само целулозата може да се използва за получаване на изкуствени влакна, докато нишестето, независимо от голямата му молекулна маса, не е пригодно поради неподходяща форма на макромолекулите му. За разлика от целулозата нишестето има разклонена верига и сумарното взаимодействие между неговите макромолекули е много по-малко. Подобни различия във формата на макромолекулите са характерни и за белтъчните вещества.

Освен тези две основни условия полимерите, използвани за производството на химични влакна трябва да отговарят и на още изисквания, които са свързани с получаването им и текстилната им преработка. Те трябва да съдържат в молекулата си достатъчно полярни групи, които определят интензивността на взаимодействието между отделните звена на веригата и възможността за проникване на багрилни и други разтвори. Освен това те трябва да са разтворими в достъпни разтворители и да се топят без промяна на химичния им състав. Очевидно е и изискването за достъпни и евтини суровини.

2. Текстилни влакна

Съгласно БДС ISO 8159 са в сила следните определения:

- текстилно влакно - елемент, характеризиращ се със своята гъвкавост, финост и голямо съотношение на дължината към напречното

сечение, подходящ за приложение в текстила;

- щапелно влакно - текстилно влакно с ограничена дължина;
- филament - текстилно влакно с много голяма дължина, разглеждано като непрекъснато.

Понятието качества на влакната обхваща комплекс от показатели, които характеризират експлоатационната ценност на влакната и изделията, които се получават от тях. Тези показатели могат да се разделят на химични и физикомеханични, като последните са в пряка зависимост от първите. Значението на отделните показатели, в зависимост от предназначението на влакната, не е еднакво. Някои от тях имат голямо значение за всички влакна и се определят независимо от това, в каква област и за какви цели се употребяват, а други са важни за влакната, които се използват за изработване на изделия за широко потребление или за технически цели.

Основните показатели, които характеризират качествата на влакната са:

- а). здравина до скъсване;
- б). удължение;
- в). еластичност;
- г). модул на линейна деформация;
- д). хигроскопичност;
- е). устойчивост на многократна деформация;
- ж). устойчивост на висока и ниска температура;
- з). устойчивост на действието на микроорганизми;
- и). устойчивост на светлина и атмосферни условия;
- к). плътност.

За влакната, които се използват за производство на изделия за широко потребление са важни и следните показатели:

- а). текс;
- б). мачкаемост и степен на свиване;
- в). багрилна способност;
- г). устойчивост на претриване;
- д). устойчивост на пране;
- е). степен на замърсяване и отстраняване на замърсяването;
- ж). топлопроводност;
- з). мекота, гланц и др.;
- и). комплекс от показатели, които определят хигиеничността на текстила.

Текстилните влакна се разделят на две групи: естествени и химични.

2.1. Естествени текстилни влакна и филamenti

2.1.1. Растителни влакна

Растителните влакна заемат основно място сред естествените влакна, използвани в текстилната промишленост. По-голямо значение имат семенните с единствен, но изключително важен представител памука и ликовите - лен, коноп, юта, рами и др. От листните значение за практиката има сизалът.

Всички растителни влакна са изградени от целулоза. На нея се дължат хи-

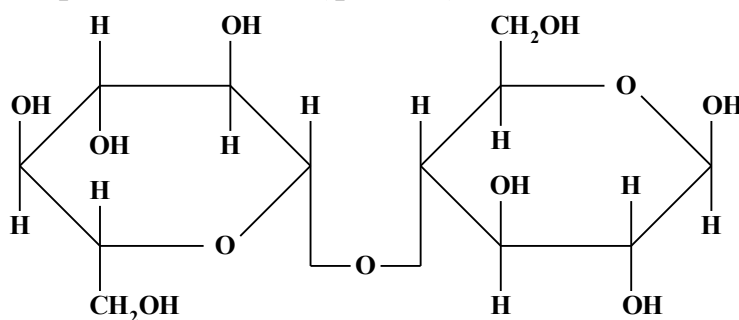
мичните и физични свойства, здравината, еластичността, способността за обгаряне и други важни качества на влакната. В различните растителни влакна количеството на целулозата е различно. В памука то е 94,5% в лена - 73,9%. Наред с целулозата растителните влакна съдържат известни количества други съединения, като пентозани, пектинови вещества и други полизахариди, мазнини, восъци, белтъчни вещества и др. Съпътстващите вещества в природните растителни влакна възпрепятстват нормалното протичане на облагородителните процеси, поради което тяхното пълно отстраняване е много важен и отговорен процес.

2.1.1.1. Целулоза

Целулозата е високомолекулно съединение, което принадлежи към групата на полизахаридите. Състои се от: 44,4% въглерод, 49,4% кислород и 6,2% водород. Макромолекулата на целулозата е изградена от глюкозидни остатъци $C_6H_{10}O_5$, които представляват β -*d*-глюкоза, изгубила една молекула вода.

β -*d*-Глюкозата е дясно въртяща, стереоизомерна форма на глюкозата, в която хидроксигрупите при втори и четвърти въглероден атом се намират от едната страна на молекулната ос, а тези при първи, трети и шести въглероден атом - от другата страна. В молекулата на целулозата глюкозидните остатъци са съединени помежду си по такъв начин, че четвърти въглероден атом на едната молекула е свързан посредством кислороден атом с първи въглероден атом на съседната молекула.

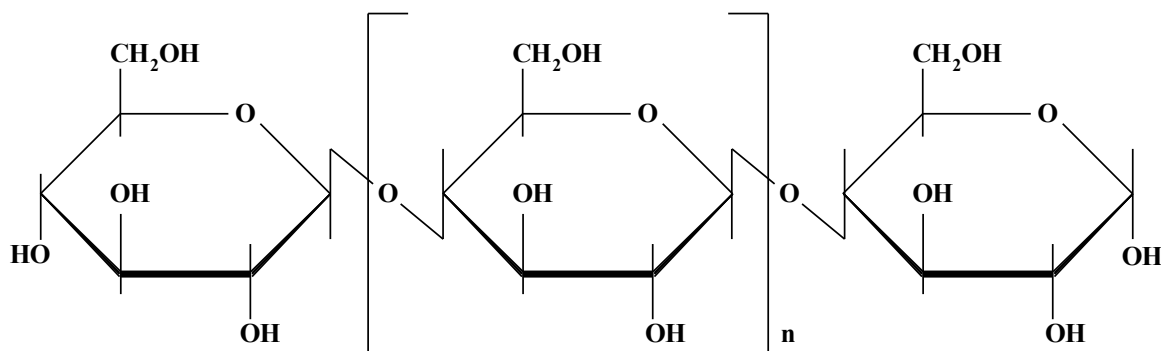
Целулозата съдържа пет хидроксигрупи, две от които са свързани при образуването на глюкозидните връзки, а останалите могат да вземат участие в различни реакции. Например, ацетилиране или метилиране. Структурното звено на целулозата се повтаря на 1,03 nm разстояние, което отговаря на дължината на два глюкозидни остатъка. При това всеки глюкозиден остатък е завъртян на 180° спрямо съседния. Съединение с такъв състав е изолирано при хидролиза на целулозата и се нарича целобиоза (фиг.1.6.).



Фиг.1.6. Целобиоза

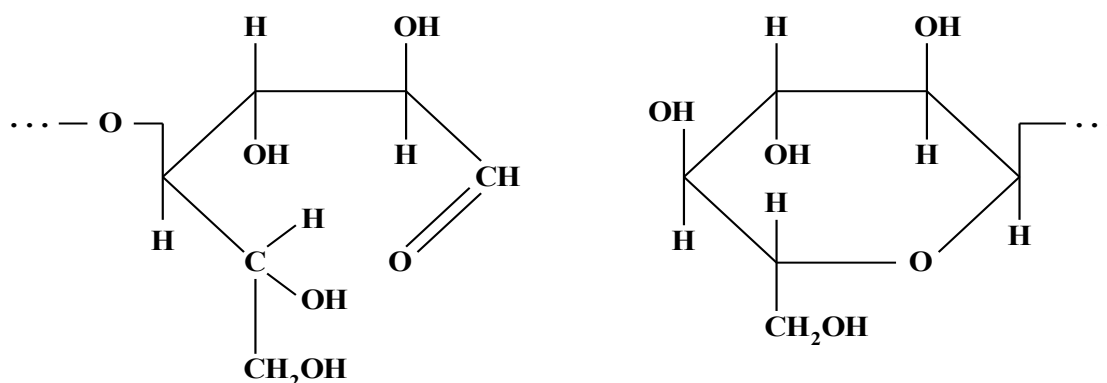
От това следва, че главната валентна верига на целулозата представлява удължена целобиозна молекула.

Общата формула на целулозата може да се даде в следния вид: $C_6H_{11}O_5(C_6H_{10}O_5)_n C_6H_{11}O_5$, но това не означава, че тя е химично индивидуално вещество. В действителност тя представлява сложна смес от членовете на полимерно-хомоложния ред $(C_6H_{10}O_5)_n$, където n е степен на полимеризация.



Фиг.1.7. Структурна формула на целулозата.

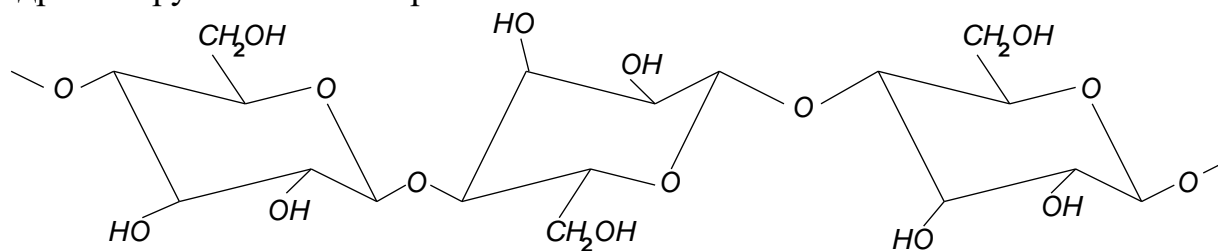
Звената, които изграждат края на полимерната верига се отличават от останалите глюкозни остатъци (фиг.1.8.). Единият от крайните остатъци съдържа алдехидна група в скрита полуацетална форма, а другият - четири хидрокси групи.



фиг.1.8. Крайни звена на целулозата

Целулозната макромолекула има голяма дължина, равна на дължината на 10000-15000 глюкозидни остатъка и съдържа 30000-45000 реакционно способни хидрокси групи. Поради това появата на нови функционални групи в края на веригата не може да повлияе върху химичните ѝ свойства, които се определят от страничните хидрокси групи.

Показаната по-горе структурна формула на целулозата не може да се счита напълно коректна от позицията на стереохимията. Такъв цикъл би бил много напрегнат и не може да съществува при нормални условия. Съгласно съвременните схващания целулозата заема стабилната и енергетично най-изгодната конформационна форма на тип “кресло” (фиг.1.9.), в която всички хидрокси групи са в екваториално положение.



Фиг.1.9. Конформационна форма тип “кресло”.

В този модел всички атоми на въглерода в цикъла на всеки глюкозиден остатък се намират в тетраедрични валентни ъгли. Поради това, че връзките O-C са малко по-къси от връзките C-C те образуват по-малки валентни ъгли, отколкото е тетраедричният ъгъл, което предизвиква “нагъването” на глюкозните звена.

Благодарение на високата полярност на хидроксидните групи между верижните макромолекули на целулозата съществува силно взаимодействие, определено от възникването на водородни връзки и вандервалсови сили. Поради голямата дължина на целулозните макромолекули сумарното действие на междумолекулните сили е много голямо.

В природната целулоза верижните макромолекули са разположени ориентирано, което наред със споменатите силни междумолекулни взаимодействия определя високата степен на кристалност. Както вече беше споменато високоориентираните участъци се редуват с по-слабо подредени, като отделните макромолекули участват в изграждането и на кристалната и на аморфната фаза. Наличността на неориентирани аморфни части има важно значение при химичната обработка на целулозните влакна, тъй като през тях се осъществява проникването на химичните реагенти и багрилата.

Като правило, не само в твърдо състояние, но в повечето случаи и в разтвори, особено в концентрирани, полимерите присъстват не като отделни макромолекули, а във вид на техни агрегати, които образуват достатъчно устойчиви структурни елементи, означавани като надмолекулна структура. Строежът на тези структурни елементи може да бъде различен и техните размери да се изменят при различни въздействия. При целулозата и нейните производни първичните елементи на надмолекулната структура са т.нар. микрофибрили. Ето защо при изследване на химичните и физикохимичните свойства на целулозата е необходимо да се има предвид, че те се определят не само от взаимното разположение на макромолекулите и тяхната промяна при различни въздействия, но и от строежа и взаимното разположение на елементите на надмолекулната структура.

При изменението на размерите и взаимното разположение на елементите на надмолекулната структура значително могат да се променят свойствата на получаваните материали. Така например, физикомеханичните свойства на два типа вискозни влакна - кордно и заздравено щапелно влакно (т.нар. полинозно влакно) рязко се отличават едно от друго, вследствие на различните размери на надмолекулната структура.

Микрофибрилите на природната целулоза имат форма на спирала (фиг. 1.11). Такава форма имат и микрофибрилите на регенерираната чрез утаяване от разтвор хидратцелулоза, което показва, че фината субмикроскопична структура на природната и регенерираната целулоза е идентична. Образованите в процеса на биохимичен синтез целулозни спираловидни микрофибрили са стабилни структурни елементи, които в изтеглените влакна са ориентирани успоредно на оста на влакната, докато при неизтеглените изотропни влакна те са разположени безпорядъчно.



Фиг.1.11.Разположение на макромолекулите в природната целулоза.

Въз основа на тези схващания е предложена схема на фибрилярната структура на целулозата, съгласно която периодично се редуват аморфни и кристални участъци. На този етап на изследване на надмолекулната структура може с достатъчна сигурност да се приеме, че най-простият елемент на тази структура са наблюдаваните в електронен микроскоп микрофибрили, съдържащи няколко стотици макромолекули.

На целулозата е присъщ полиморфизъм, т.е. способност да образува структурни модификации. Днес са известни четири модификации (I, II, III и IV), от които най-добре проучени и със значение за практиката са две: I - природна целулоза и II - хидратна целулоза.

Хидратната целулоза се образува при разтваряне на природната целулоза и следващото ѝ утаяване от разтвора или при обработка на естествена целулоза с концентрирани разтвори на натриева основа. Хидратната целулоза (често пъти не съвсем правилно наричана регенерирана целулоза) не се различава от природната по химичен състав, но има повишена сорбционна и реакционна способност, което се дължи на променената вътрешна структура

Целулозата е неразтворима във вода и органични разтворители. Под влияние на водата набъбва и увеличава обемът си предимно в надлъжно направление. Например, памучното влакно увеличава диаметъра си 40-50%, а дължината си - само 1,2%. Целулозата се разтваря в амонячен разтвор на меден оксид и в концентрирани разтвори на някои соли: цинков хлорид, калиев и калциев сулфоцианид и др.

2.1.1.2. Химични свойства на целулозата

Основните химични свойства на целулозата се определят от стабилността на глюкозидните връзки и от отнасянията на трите свободни хидрокси групи при всеки глюкозен остатък. От тук следва, че на целулозата са присъщи, както на всички полимери, два типа реакции:

а).деструкция на целулозата - процес на разрушаване на полимерната верига, предизвикано от хидролизиращи агенти, окислителни, термично или механично въздействие. Деструкцията има за резултат намаляване на дължината на веригата, респективно на средната молекулна маса;

б).реакции на хидрокси групите, при които подобно на нискомолекулните алкохоли могат да се получат заместени производни, като етери, естери и продукти на окисление.

Целулозата е сравнително твърдоверижен полимер. Това се дължи на цикличната структура на елементарното звено, на наличието на полярните хидрокси групи и интензивните междумолекулни взаимодействия. Това определя и високата степен на кристалност на целулозните влакна: памук - 70%, лен - 80-85%, хидратна целулоза - 40-50% и т.н.

Целулозата деструктира преди стапяне. Температурата ѝ на встъкляване е около 220°C, но в присъствие на нискомолекулни течности, като вода, етиленгликол, мравчена киселина и други, тя може чувствително да се намали.

Всяка глюкозидна единица в целулозната верига съдържа една първична (при 6-ти въглероден атом) и две вторични (при 2-ри и 3-ти въглероден атом) хидроксидни групи. Очевидно те не са равностойни по химичните си отнасяния, тъй като заемат различни положения спрямо въглеродния атом, с който са свързани. Всички хидроксидни групи в глюкозидния остатък са разположени екваториално, т.е. в плоскостта на пиранозния пръстен.

Хидроксидната група при 2-ри въглероден атом е в α -положение спрямо глюкозидната връзка, поради което се счита, че тя е най-киселинна. Това определя повишената ѝ склонност към взаимодействие с основи и реакции, провеждани в алкална среда. При реакциите на естерификация, провеждани в кисела среда по-голяма активност проявява хидроксидната група при 6-ти въглероден атом. Това разбира се не означава, че останалите хидроксидни групи не участват в много важните, от гледна точка на практиката, реакции на естерификация и естерификация.

Деструкция на целулозата.

В макромолекулата на целулозата има два основни типа връзки: въглерод-въглерод (между въглеродните атоми в повтарящото се елементарно звено) и въглерод-кислород (вътре в елементарното звено C₁-O-C₅ и глюкозидните връзки между елементарните звена).

Тези два типа връзки се отличават по устойчивостта си към различни въздействия. Например, при въздействие на някои химични реагенти, като киселини, вода при висока температура и някои окислителни, глюкозидната връзка е по-малко устойчива отколкото въглерод-въглеродната връзка. Разкъсването на глюкозидните връзки при действието на тези реагенти води до намаляване на степента на полимеризация на целулозата, т.е. до протичане на процеса деструкция. В много случаи деструкцията протича с едновременно разкъсване на глюкозидните и въглерод-въглеродните връзки, например термична, радиационна, механична и фотохимична деструкция.

Най-голям интерес за науката и практиката (според механизма на протичане) представляват следните типове деструкция:

- а). хидролиза;
- б). термична;
- в). механохимична;
- г). фотохимична;
- д). под действието на йонизиращи лъчения;
- е). ферментативно разграждане.

Независимо от различните механизми на процеса, деструкцията предизвиква съществени негативни изменения във физикохимичните и механичните свойства на целулозата, респективно целулозните влакна. Намаляват се механичните показатели и се увеличава разтворимостта на целулозата в алкални разтвори.

Най-добре е проучена деструкцията на целулозата при действието на

химични агенти, които предизвикват хидролиза на целулозата. Като се има предвид, че по време на облагородителните процеси текстилните влакна непрекъснато са подложени на въздействието на химични реагенти, познаването на този тип деструкция е много важно.

Наличието в молекулата на целулозата на глюкозидни връзки е основната причина за сравнително ниската устойчивост на целулозните влакна на действието на разтвори на киселини. При висока температура хидролизата на целулозата може да се осъществи и само под действието на водата, но скоростта на реакцията е много малка. Присъствието на минерални киселини рязко ускорява процеса на хидролиза.

Хидролизата в присъствие на кисели катализатори протича в три етапа:

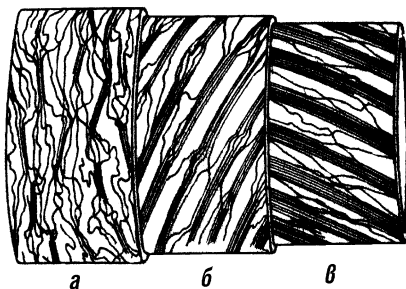
- а).протониране на глюкозидния кислород с образуване на оксониев йон;
- б).оксониевият йон бавно се дисоциира с образуване на гликозил-катион (най-бавния етап на процеса);
- в).глюкозиловият катион реагира с водата.

Реакции на хидроксигрупите.

Като поливалентен алкохол целулозата може да участва в редица реакции, присъщи на хидроксигрупите. За практиката по-важно е образуването на целулозни етери и естери, които могат да бъдат разтворени в достъпни разтворители и използвани за различни цели. Целулозните етери се използват широко в текстилната практика като съгъстители, скробващи средства и др. По-важни от тях са: метилцелулоза и карбоксиметилцелулоза, които се получават от целулоза и съответно метилхлорид и монохлороцетна киселина. Целулозните естери имат голямо значение за производството на изкуствени влакна.

2.1.1.3. Памук

Памучните влакна се добиват от памучните растения, които принадлежат към семейството *Gossipium*. Влакната имат клетъчен строеж във форма на плоска лента, (усукана спираловидно), в която се различават първична и вторична стена, разположени концентрично към оста на влакната и канал, преминаващ по цялата дължина (фиг.1.14).



Фиг. 1.14. Схема на памучно влакно: а- първична стена; б- външен слой на вторичната стена; в- централна част на вторичната среда

Първичната стена е тънката външна обвивка с дебелина 0,5 μm . В нея се съдържа по-голямата част от примесите на влакната. Вторичната стена в същност изгражда влакната и се състои почти от чиста целулоза с висока степен на ориентация. В канала на влакното се намират остатъци от протоплазма, поради

което тук са съсредоточени изцяло белтъчните вещества на памучните влакна.

Суровите памучни влакна се състоят от:

- целулоза - 94,5-96,0%;
- восъци - 0,5-0,6%;
- пектинови вещества - 1,0-1,2%;
- азотсъдържащи вещества (протеини) - 1,0-1,2%;
- минерални вещества - 1,0-1,14%;
- вещества с неустановен характер - 1,32%;
- природни пигменти - следи.

Посоченият състав се изменя в зависимост от климатичните условия и сорта на памука. Качеството на влакната се определя от тяхната финост, здравина и степен на узряване. Памучните влакна са хигроскопични. При относителна влажност на въздуха 65% те поглъщат около 8% влага. Относителната им плътност е $1,52 \text{ kg/m}^3$.

За багренето и другите облагородителни процеси от много голямо значение е структурата на външната стена и големината на канала, който до голяма степен осигурява преминаването на разтворите на съответните реагенти във вътрешността на влакната. Първичната стена е изградена от почти напълно безпорядъчно разположени целулозни макромолекули. По тази причина този слой набъбва в еднаква степен във всички посоки. Вторичната стена е изградена от две концентрични области, които се различават по ориентацията на макромолекулите. В централната област е налице значителна подреденост на макромолекулите, които образуват нишковидни фибрили, разположени под малък ъгъл спрямо оста на влакната. Поради това набъбването в тази област е в посока перпендикулярна на влакната. Външният слой на вторичната стена се отличава с по-слаба ориентация и по-голям ъгъл на наклона на фибрилите по отношение на оста на влакната.

2.1.1.4. Ликови влакна

Ликовите влакна се получават от стеблата на някои растения посредством специфична предварителна преработка. Те се разделят на няколко групи в зависимост от технологичните им особености и дължина. За нашата страна по-важно значение имат лен и коноп, но в световен мащаб много важни са също юта, рамия и др.

Ленените влакна се състоят от елементарни влакънца, които представляват дебелостенни кухи клетки с вретенообразна форма. Специфичната здравина на лененото влакно е около три пъти по-голяма от тази на памука. В него елементарните влакънца са съединени с пектинови вещества, в които се съдържат и други примеси, например лигнин.

Ликовите влакна се различават по своя химичен състав, тъй като съдържанието на целулоза се изменя в твърде широки граници и зависи от начина на провеждане на първичната преработка. В сравнение с памучните ликовите влакна съдържат по-големи количества от други примеси. Например, стеблата на лена съдържат: 43,38% целулоза, 21,9% лигнин и 21,8% пентозани.

След завършване на първичната обработка ленената прежда годна за текстилна обработка съдържа:

- целулоза - 74,0%;
- пентозани - 4,9%;
- пектинови вещества - 2,8%;
- азотсъдържащи вещества (протеини) - 2,0%;
- лигнин - 5,0%;
- восъци и мазнини - 2,5%;
- минерални вещества - 1,0%;
- влага - 7,8%.

Целулозата на ленените влакна, в сравнение с целулозата на другите растителни влакна, има по-високо ориентирана структура и по-висока молекулна маса.

Влакната на конопа съдържат около 74% целулоза. Елементарните влакна са с дебели стени, което ги прави значително по-груби и ограничава приложението им главно за технически цели.

2.1.1.5. Отнасяния на природните целулозни влакна спрямо физични и химични реагенти

Действие на водата.

Целулозата се отнася към хидрофилните полимери, поради наличието на голям брой хидроксидни групи, които взаимодействат с молекулите на водата с образуване на водородни връзки. Въпреки това целулозата е неразтворима във вода, а само ограничено набъбва в нея. Както вече беше отбелязано при потапяне на целулозни влакна във вода те набъбват и напречното им сечение се увеличава до 45-50%. Рентгенограмите на сухите и мокрите набъбнали памучни влакна са идентични, което показва, че водните молекули проникват в по-слабо ориентираните участъци без значително разкъсване на междумолекулните връзки и не предизвикват намаление на здравината на влакната. Образуват се своеобразни хидрати като с една целобиозна единица се свързва една или две молекули вода. Освен хидратна вода в целулозните влакна се съдържа още адсорбционна и капилярна влага. Например, при памука 15% от влагата е адсорбционна и 30% - капилярна. Като се има предвид, че влакната от регенерирана целулоза имат много по-рехавата структура обяснимо е защо те поемат по-големи количества вода, което е свързано със забележима загуба на здравина.

Продължително въздействие на водна пара в присъствие на въздух предизвиква намаляване на здравината на целулозните влакна, поради окисляването на целулозата до оксигулоза, която се отличава с висока реакционна способност и ниска здравина.

Действие на киселини.

Целулозните влакна са много чувствителни спрямо действието на минерални киселини, тъй като те катализират хидролизата на глюкозидните връзки в макромолекулата на целулозата. Разреждени разтвори на минерални киселини с концентрация до 0,1% не предизвикват забележими изменения, дори

при кипене в продължение на 1 h. Повишаване на концентрацията до 0,2% вече води до разкъсване на част от глюкозидните връзки, а концентрираните минерални киселини разрушават целулозата напълно. Във всички случаи разрушаването на макромолекулата е съпроводено с образуването на сложна смес от междинни продукти на постепенното разпадане на целулозата, съставът на които се изменя непрекъснато с напредване на хидролизата. Крайният продукт на хидролизата е d-глюкозата.

Междинните продукти на хидролизата се означават с общото наименование хидроцелулоза, която очевидно не е еднородно вещество. Хидроцелулозата има влакнест характер, но за разлика от целулозата няма никаква механична здравина и при леки механични въздействия се превръща на прах. Разтворима е в алкални разтвори и отчасти - във вода. Поради нарастване на броя на крайните алдехидни групи, вследствие на намаляване на дължината на полимерната верига, хидроцелулозата има засилени редуционни свойства. Образуването на хидроцелулоза е причина за намаляването на здравината на целулозните влакна дори и при краткотрайно въздействие на минерални киселини. Последните намират широко приложение при облагородяването на различните целулозни материали и тяхното вредно действие трябва винаги да се отчита. Особено внимание заслужава сярната киселина, която не е летлива и се концентрира върху влакната при изсушаване. Действието на фосфорната и органичните киселини е по-слабо изразено.

Действие на основи.

Глюкозидните връзки на целулозата са сравнително по-устойчиви на действието на алкални разтвори, което определя и по-ниската склонност на целулозните влакна към хидролиза в алкална среда. Разреждени разтвори на натриева основа при обикновена температура предизвикват само ограничено набъбване на влакната. При повишаване на концентрацията на основата разтворимостта на влакната нараства. В присъствие на въздух и повишена температура в целулозната макромолекула настъпват значителни промени. В този случай основата действа като катализатор на окислението на целулозата и тя се превръща в оксидцелулоза.

Краткотрайно действие на концентрирани разтвори на натриева основа (15-25%), при обикновена температура предизвикват бързо набъбване на влакната, които стават по-еластични и придобиват блясък. Този процес е известен в практиката като мерсеризация. В литературата няма единно мнение за начина, по който натриевата основа се присъединява към целулозата. Възможни са два типа реакции - образуване на алкохолати, като се има предвид по-ярко изразените кисели свойства на хидрокси групата при втори въглероден атом или молекулно (адитивно) съединение, означавано най-често като алкална целулоза.

В полза и на двата механизма говорят редица експериментални данни, но въпросът не е окончателно изяснен. Съставът на получената алкалицелулоза не е постоянен. Количеството на присъединената натриева основа зависи от нейната концентрация и от температурата. Като правило то нараства с повишаване на концентрацията на натриевата основа в разтвора и с намаляване на температурата. Алкалната целулоза е нестабилна и при промиване с вода се

разпада до натриева основа и хидратна целулоза.

При взаимодействието на целулозните влакна с натриева основа с концентрация 12,5% и по-висока се изменя характерът на рентгенограмата на целулозата и тя добива видът характерен за алкална целулоза. След промиване с вода се получава нова рентгенограма, присъща на хидратната целулоза.

Действие на соли.

Отнасянията на целулозата при обработка със соли е в зависимост от тяхното хидролизно разпадане във воден разтвор. Киселите соли действат върху целулозните влакна, както съответните киселини, а солите чиито разтвор има алкална реакция, действат като съответните основи.

Концентрирани разтвори на някои соли предизвикват силно набъбване на целулозата, а в някои случаи и пълно разтваряне. Силно набъбващо действие имат литиевият йодит и роданит (LiI, LiCSN), калиев и калциев роданит [KCSN, Ca(CSN)₂]. Специфичен разтворител на целулозата е разтворът на меден оксид в амоняк - купритетраминхидроокис. Разтворите на целулозата в медноамонячен разтвор имат голям вискозитет и се използват при получаването на изкуствени целулозни влакна. При разтварянето на целулозата в медноамонячен разтвор се получава комплексно съединение. Медно-амонячните разтвори на целулозата са много чувствителни към кислорода на въздуха. Дори при следи на кислород настъпва окислителна деструкция на целулозата.

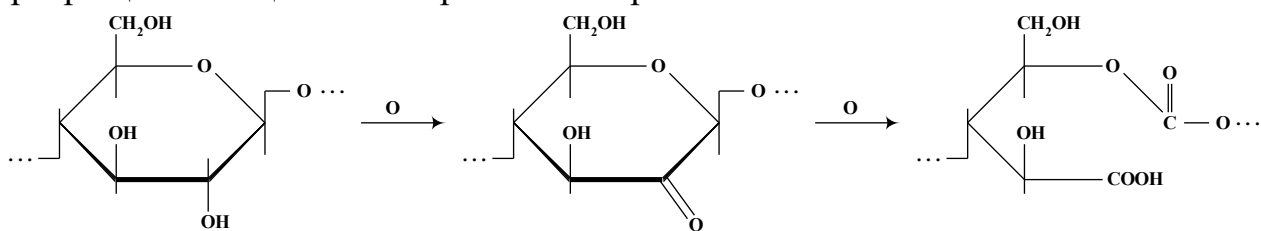
Действие на редуктори и окислители.

Обикновено редукторите не оказват съществено влияние върху целулозните влакна, докато действието на окислителите е много ясно изразено. Окислението на целулозата е свързано с последователно окисление на хидроксигрупите в алдехидни и на алдехидните в карбокси групи. Едновременно с това е налице и разкъсване на глюкозидни връзки. От това следва, че образуваната оксигулоза не е еднородно вещество, а представлява смес от различни продукти на окислението на целулозата. Окислителите първоначално действат на функционалните групи, намиращи се на повърхността, а след това атакуват и молекулите във вътрешността на целулозата. Участъците с по-слаба ориентация на макромолекулите са по-лесно достъпни за действието на окислителите.

В кисела среда окислението на целулозата (фиг.1.16.) протича в две направления:

а).окисление на първичните хидроксигрупи до алдехидни и след това до карбокси групи;

б).образуване на α -окисетон с разкъсване на пиранозния пръстен и превръщане на ацеталната връзка в естерна.

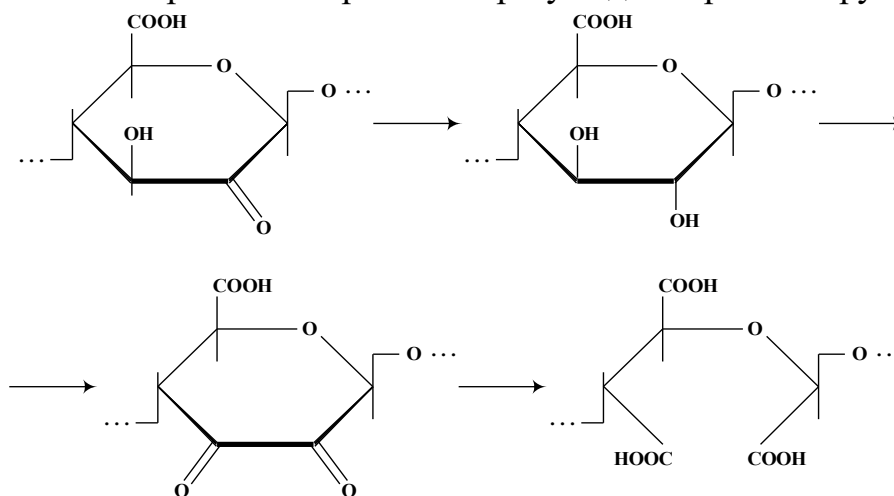


Фиг.1.16. Окисление на целулозата в кисела среда.

В алкална среда реакцията протича в две фази (фиг.1.17.):

а). първичната ОН-група бързо се окислява до карбокси група, а вторичната - до карбонилна;

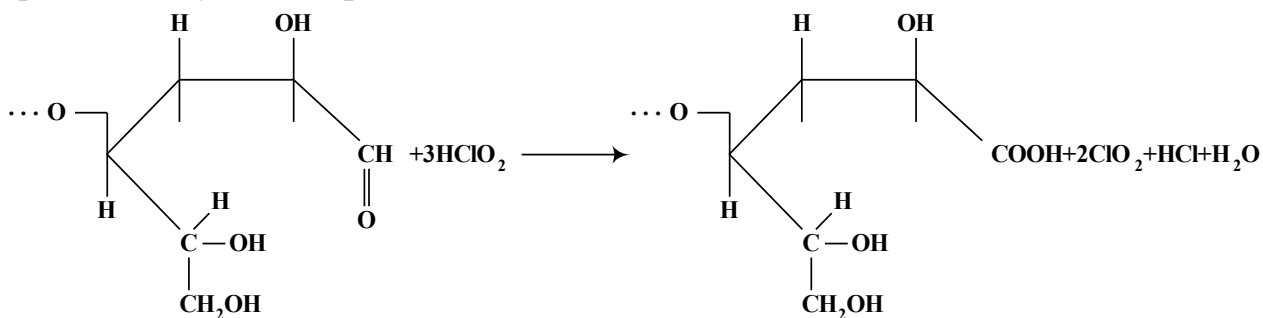
б). образуваният окисетон се изомеризира и окислява в дикетон, който след разкъсване на пиранозния пръстен образува две карбокси групи.



Фиг.1.17. Окисление на целулозата в алкална среда.

Повечето от окислителите нямат избирателно действие и окислението не може да се контролира в отделните си фази. Такова е действието на натриевия хипохлорит и водородния пероксид, които широко се използват при избелването на целулозните влакна.

Избирателно действие има натриевият хлорит (NaClO_2), който окислява само алдехидните групи, в скрита полуацетална форма, намиращи се в края на полимерната верига без да засяга други функционални групи или глюкозидната връзка в целулозата (фиг.1.18.).



Фиг.1.18. Избирателно окисление на целулозата.

Въпросът за интензивността на окислението при различните технологични операции в текстилната преработка не е изяснен достатъчно пълно. Обикновено се приема, че окислението винаги е съпроводено с намаляване на степента на полимеризация на целулозата и получените продукти представляват смес от съединения, получени при различна степен на деструкция.

Тези предположения се основават на следните два факта:

а). разтворите на окислена целулоза в медно-амонячен разтвор имат по-нисък вискозитет в сравнение с разтворите на изходната целулоза;

б). влакната от окислена целулоза притежават повишена разтворимост в алкални разтвори, което говори за настъпили деструкционни процеси.

Продуктите от неизбирателното окисление на целулозата се отличават с:

- повишено съдържание на кислород в сравнение с изходната целулоза;
- наличие на измерими количества карбонилни или карбокси групи, съдържанието на които в изходната целулоза е много малко;
- повишена разтворимост в алкални разтвори.

Наред с тези особености, характерни за всички окислени целулозни продукти, трябва да се отбележи и факта, че при окисление в кисела среда целулозните влакна съдържат голямо количество карбокси групи, които им придават сродство към основните багрила. Няма много данни за физикохимичните и механичните свойства на влакната от окислена целулоза. Известно е, че с увеличаване на съдържанието на алдехидни и карбокси групи плътността на целулозата се увеличава, което може да се обясни с допълнителна рекристализация.

Действие на микроорганизми.

Целулозните влакна се разрушават под действието на микроорганизми - бактерии и гъби. Особено енергично това разрушение се извършва при температура 30-35°C и съдържание на влага във въздуха 75-85%. Целулозата се атакува от много плесени, като най-често това са *Aspergillus* и *Penicillium*. Под тяхното влияние деструкцията достига до нискомолекулни захари, които могат да ферментират. Аеробните бактерии окисляват целулозата до CO₂ и вода, а анаеробните - до метан, CO₂ и водород. Повредените, от плесени и други микроорганизми, целулозни влакна са с намалени механични показатели, имат висока разтворимост в алкали, като загубата на маса може да достигне до 17,5%.

Действие на светлина и атмосферни условия.

Комбинираното въздействие на светлина, влага и атмосферния кислород върху целулозните влакна има за резултат ясно изразена деструкция. Разпадането на целулозата протича сравнително бавно и се дължи главно на фотохимични процеси - основно фотохидролиза и най-вече фотоокисление. Механичните свойства на влакната се влошават, променят се отнасянията към багрилата, но степента на промените зависи от редица фактори, по-важните от които са: структурата на влакната, източникът на лъчението, съдържанието на влага и температурата. Твърде показателно е времето, за което дадено влакно, подложено на интензивна слънчева светлина, загубва 50% от здравината. В сравнение с други влакна целулозните заемат средно положение в градацията, която има следния вид: естествената коприна губи 50% от здравината си след облъчване в продължение на 200 h, памукът - след 940 h, ленът - след 990 h, вискозната коприна - след 900 h, а вълната - след 1120 h. Фотохимичните процеси, които водят до получаването на оксигенулоза, силно се катализират от съвсем нищожни количества соли, киселини или основи, останали в текстила след подготвителните процеси. Някои багрила ускоряват, а други инхибират фотодеструкцията.

Действие на температурата.

Краткотрайно нагряване до 150°C не предизвиква сериозни изменения в целулозните влакна, те само изгубват капилярната и хидратната си вода. Нагряване при по-високи температури - 150-180°C, е свързано с измерима тер-

мична деструкция и промяна на цвета. Целулозните влакна се възпламеняват лесно и бързо изгарят. В отсъствие на въздух, нагряване при 300°C води до пиролиза и графитизиране на целулозата.

2.1.1.6. Естествени спътници на природните целулозни влакна

Както вече беше изтъкнато природните растителни влакна са изградени от целулоза, но тя никога не е в чисто състояние. Във влакната се съдържат известни количества разнообразни по своя състав вещества, които се получават по време на растежа на растенията. Целулозата се образува в стените на клетките на висшите растения. Младите клетки се състоят от почти чиста целулоза, докато в по-възрастните се натрупват т.нар. инкрусти. По своя състав те са сложни съединения, точният строеж на които не е установен напълно. Голяма част от тях лесно се отстраняват от влакната при третиране само с гореща вода, а за други е необходима по-сложна обработка като, изваряване и избелване. Обикновено съпътстващите целулозата вещества се намират в първичната стена на влакното. Те възпрепятстват неговото умокряне и с това затрудняват химичната му преработка.

Азотсъдържащи вещества.

Те са остатъци от протоплазмата на растителните клетки, която се намира в канала на влакното. Това са главно белтъчни съединения с трудно установим строеж, поради различната степен на разграждането им след узряване на растението. Установено е, че съдържат трите пръстенни природни аминокиселини - фенилаланин, тирозин и триптофан. Количеството им във влакната се колебае - 0,2-0,4%. Голяма част от тези примеси се отстранява при обработка с гореща вода или при въздействие на разредени киселини или основи. Екстракцията с бензен рязко намалява съдържанието на съпътстващите протеини, но пълното им отстраняване от влакната се постига едва след продължителна обработка и то в присъствие на натриева основа. По-ефикасно действат алкални разтвори на натриев хипохлорит, с помощта на които е възможно почти пълното отстраняване на белтъчните вещества. Очевидно действието на натриевия хипохлорит се свежда до разкъсване на пептидните връзки в молекулата на протеините.

Съдържат се и малки количества неорганични азотни соли, които лесно се отстраняват при установените технологични процеси за подготовка на текстила за облагородяване.

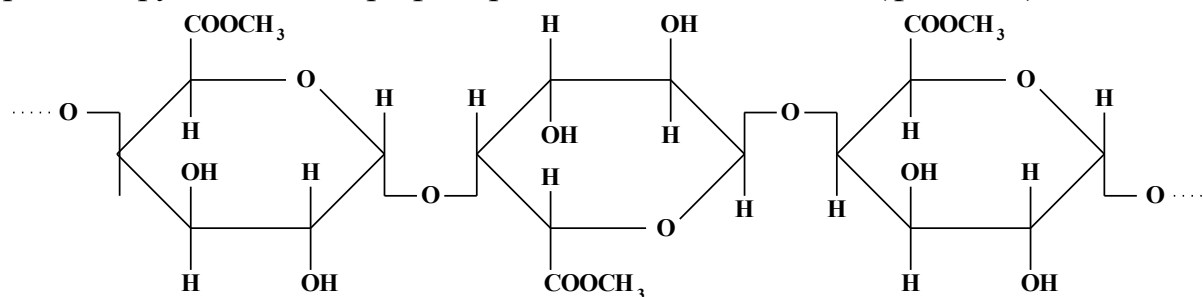
Восъкоподобни вещества.

Количеството им се колебае в доста широки граници. Например, в памучните влакна то е 0,6%, а в ленените - 1,5-2,0%. Наименованието восъци трябва да се приеме като условно, тъй като то се отнася до всички съставки в растителните влакна, които се извличат чрез екстракция с органични разтворители. В същност това е една сложна смес от висши мастни алкохоли (монтанилов, церилов и пр.), свободни висши мастни киселини (палмитинова, олеинова, стеаринова и др.) и някои твърди въглеводороди. С изключение на мастните киселини, съставящите восъците органични съединения не се хидролизират, поради което тяхното отстраняване от влакната е трудно. Най-ефикасно това става чрез дис-

пергирането и емулгирането им с помощта на повърхностноактивни вещества. Восъците са съсредоточени главно във външната първична стена, но известна част от тях се намира и във вътрешността на влакната.

Пектинови вещества.

Това са сложни съединения, които са широко разпространени в растителния свят. В целулозните влакна те са разположени най-вече в първичната стена, но се срещат и във вторичната. Количеството им в памука е 6% в лена - 2%. В неузрелите влакна тяхното количество е по-голямо, което дава основание на някои автори да смятат, че пектинът се явява междинен продукт при образуването на целулозата. Пектиновите вещества представляват соли на полигалактуроновата киселина, с неустановена молекулна маса, в която част от карбокси групите са естерифицирани с метилов алкохол (фиг.1.19.).

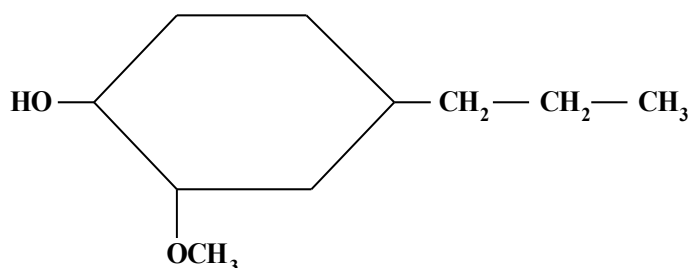


Фиг.1.19. Пектинови вещества, съпътстващи целулозата.

Пектиновите вещества придават на суровите влакна нежелана хидрофобност и тяхното пълно отстраняване е необходимо. То се постига сравнително трудно, тъй като не се разтварят в гореща вода и се налага обработка с разтвори на киселини или основи.

Лигнин.

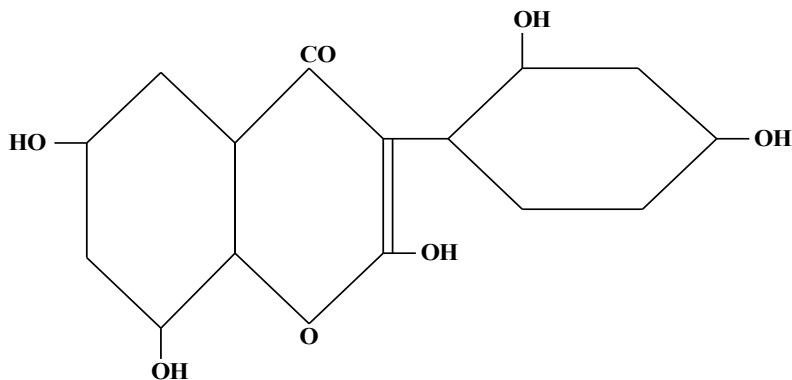
Лигнинът е постоянна съставна част на суровите ликови влакна. В памука той присъства като замърсяване на влакната от остатъци от семена или семенни кутийки. Точният химичен състав на лигнина не е установен, но най-разпространено е мнението, че е ароматно съединение, съдържащо хидрокси- и метокси групи. Основните структурни звена в молекулата на лигнина са производни на 4-окси-3-метоксифенилпропан (фиг.1.20.). Отстраняването на лигнина от влакната става с помощта на сяроокисела обработка или чрез окисление с хипохлорит. Получените сулфо- или хлорпроизводни на лигнина се разтварят във вода или алкални разтвори.



Фиг. 1.20. Структурно звено на лигнин

Минералните вещества, установени в пепелта на целулозните влакна са около 1%. В състава им влизат силициева киселина, карбонати, хлориди, сулфати и фосфати на калий, натрий, калций, магнезий и др., както и железни и алуминиеви оксиди. Минералните примеси имат алкална реакция и съставът им зависи от природата на влакната, почвените и климатичните условия.

Оцветяващи вещества. Тези вещества, влизащи във състава на памука, са слабо проучени. Пигментът, който придава слабо кафяво оцветяване, представлява пентафлавоон и се нарича морин (фиг.1.21.).



Фиг. 1.20. Природен пигмент съпътстващ целулозата

2.1.2. Животински текстилни влакна

Всички животински влакна са изградени от белтъчни вещества, поради което наименованието белтъчни или протеинови влакна е много разпространено в науката и практиката.

2.1.2.1. Белтъчни вещества (протеини)

Всички белтъчни вещества са високомолекулни съединения, които играят важна роля в развитието на жизнените процеси. Белтъчините, заедно с нуклеиновите киселини, присъстват във всяка жива клетка. Основното значение на белтъчините за жизнените процеси е отразено и в тяхното наименование (протеини произхожда от гръцката дума протос - първичен, първоначален).

Белтъчните вещества по формата на своята молекула биват влакнести или фибрилярни и кълбовидни или глобулни. Вълната и естествената коприна са типични влакнести белтъчини.

Молекулата на белтъчините е изградена от въглерод, водород, кислород и азот, участието на които се изменя в сравнително тесни граници, а именно:

- въглерод – 50-55%;
- водород – 6,5-7,5%;
- кислород – 19-24%;
- азот – 15-18%;
- сяра – 0-5%.

При пълна хидролиза белтъчните вещества се разпадат до α -аминокарбонови киселини с обща формула $H_2N-CHR-COOH$, което показва, че те са изградени от α -аминокиселини, които участват в различни съотношения и са свързани помежду си с пептидни връзки, като последователността на

отделните аминокиселини в макромолекулата не се подчинява на някакво правило. Така едни и същи аминокиселини, в еднакво количествено съотношение, но с различно подреждане, изграждат белтъчини с много различни свойства. Това определя и изключителното разнообразие на протеини в природата, независимо, че броя на природните аминокиселини не надхвърля 20.

Всички аминокиселини, изолирани от хидролизатите на белтъчните вещества, могат да бъдат разглеждани като производни на аминокетната киселина ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) и по конфигурация на несиметричния си въглероден атом принадлежат към един и същи стеричен ред.

В зависимост от характера на заместителя при несиметричния въглероден атом и от отнасянията на наличните свободни функционални странични групи при облагородяването и най-вече в процеса на багрене на животинските влакна, аминокиселините, които изграждат протеините, се разделят на четири групи:

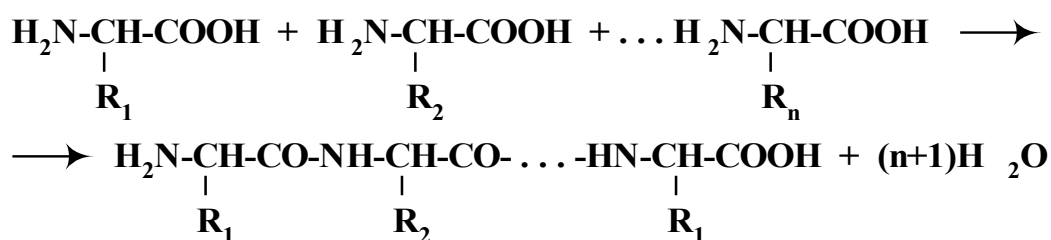
а). аминокиселини, които съдържат нереакционноспособни странични групи. Тук се причисляват аминокиселините глицин, аланин, фенилаланин и др. както и някои аминокиселини, съдържащи свободни функционални групи, които обаче нямат значение за процесите на облагородяване;

б). аминокиселини, съдържащи основни странични групи. Тук спадат монокарбоновите диаминокиселини. Това са аминокиселини, съдържащи в страничните си вериги основни крайни групи, най-вече аминогрупи, които определят възможността за свързване на киселини, респективно на киселите багрила;

в). аминокиселини, съдържащи кисели странични групи. Тук се причисляват само две аминокиселини;

г). аминокиселини, способни да свържат две макромолекули. Единственият представител на тази група е цистинът, който е диаминодикарбонова киселина и е в състояние да участва едновременно в изграждането на две макромолекули, създавайки по този начин напречни дисулфидни връзки, които определят и пространствената структура на някои белтъчни вещества, в това число кератинът на вълната.

Аминокиселинният състав на белтъчните вещества е установен напълно, но все още не може да се покаже точното подреждане на киселините в макромолекулите на отделните протеини. Структурата на белтъчните вещества най-добре се обяснява от т.нар. полипептидна теория, съгласно която молекулата на протеините се състои от дълга верига амидно или пептидно свързани α -аминокиселини. От тук и наименованието полипептиди се дава на съединения, състоящи се от две или повече аминокиселини, свързани една с друга с пептидна връзка. Освен това отделните вериги могат да бъдат свързани с напречни връзки вследствие участието на цистиновите остатъци.



Фиг. 1.23. Схема на образуване на полипептиди.

Между подходящо разположени атоми и групи възникват и водородни връзки. По такъв начин е възможно образуването на сложно построени молекули. Белтъчините могат да се разглеждат като гигантски полипептиди. Дължината на полипептидните вериги не е точно установена, но особено при влакнестите белтъци тя е много голяма. Поради наличността на силно привличане между отделните остатъци на една и съща молекула последната силно се извива и може да приеме формата на спирала.

Полипептидната теория за строежа на белтъчините намира потвърждение в редица факти, като синтез на полипептиди, сходство на синтетичните пептиди с природните, възможност за отделяне на пептиди при непълна хидролиза и др. Наличието на пептидни връзки в белтъчните вещества днес се смята за напълно доказано. Не е, обаче, изключена и възможността за друг начин на свързване, тъй като полипептидната теория не може да обясни по-високата химична устойчивост на полиамидните влакна, които също съдържат амидни връзки.

2.1.2.2. Химични свойства на белтъчните вещества

Белтъчните вещества са изградени от около 20 т.нар. природни аминокиселини, които доставят в страничните вериги на макромолекулата разнообразни функционални групи - карбокси-, amino-, хидрокси-, фенолни-, тιοалкохолни- и др., ароматни и хетероциклени пръстени. Присъствието на голям брой различни по отнасяния функционални групи определя и високата реакционна способност на протеините. На белтъчините са присъщи реакциите нитриране, ацетилиране, дезаминиране, естерифициране и т.н., които се определят от характера на свободните функционални групи.

Всички белтъчни вещества съдържат едновременно кисели и основни групи в в т.нар. азотен и въглероден край (съответно $-NH_2$ и $-COOH$) на молекулата и в страничните вериги. Следствие на йонизацията на тези групи, белтъчините са способни да свързват киселини и основи, т.е. те се отнасят като типични амфотерни съединения или накратко амфолити. Благодарение на едновременната положителна и отрицателна йонизация в алкална среда те се отнасят като киселини, а в кисела - като основи и образуват съответните соли. Амфотерният характер на протеините се определя най-вече от amino- и хидрокси групите в страничната верига и много по-малко от тези групи, намиращи се в края на макромолекулата.

В по-голямата част от белтъчните съединения, в това число и във влакнестите протеини, киселите и основните групи не са уравновесени. Това се дължи не само на изменящия се брой, но и на различната степен на йонизация на тези групи. Повечето от белтъчините проявяват кисели свойства, което означава, че в тях преобладава отрицателната йонизация. Добавката на киселини потиска тази йонизация и води до едно особено състояние на протеина, при което той има еднаква степен на йонизация на киселите и основните групи. Това състояние, при което на лице е изравняване на положителните и отрицателни товари на йонизираните групи, се означава като изоелектрично. Стойността на рН, при която се установява изоелектричното състояние, се нарича изоелектрична точка. Изоелектричното състояние има

важно значение за охарактеризиране на дадено белтъчно вещество. В него се проявява минимум или максимум на дадени важни свойства на протеините, като степен на набъбване, разтворимост, осмотично налягане и др. От казаното до тук става ясно, че в изоелектричното състояние белтъчните вещества се намират в диполярна форма, в която са дисоциирани и двете протеолитични групи. Диполярната форма е изомер на недисоциираната белтъчна молекула, тъй като съдържа еднакви количества положително и отрицателно заредени групи и е привидно неутрална:

Химичните свойства на белтъчните вещества се определят от чувствителността на полипептидната връзка по отношение на различни реагенти и от големия брой странични функционални групи. По-подробно те ще бъдат разгледани при отнасянията на белтъчните влакна.

2.1.2.3. Вълна

Козината на всички млекопитаещи животни е изградена от белтъчното вещество кератин. Близки по състав са и други епителни клетки: рог, кожа, пера и др. Напречният разрез на вълненото влакно, годно за текстилна преработка, е с диаметър 18-40 μm . Дебелината на влакното е основна единица в редица технически класификации. Щапелната дължина на влакната на овчата вълна е различна и зависи от много фактори, като породата на овцете, относителното положение в руното и т.н.

За разлика от едноклетъчните памучни влакна вълната е изградена от голям брой отделни клетки. Клетките на вълненото влакно са различни по форма и размери и образуват три отделни слоя - сърцевинен, корков и люспест. В различните видове вълна съотношението на трите слоя е различно. Наличието на сърцевинен слой, е характерно за влакната на по-грубата вълна, където той достига до 15% от цялата маса на влакната. Във влакната на фината вълна този слой отсъства напълно. Клетките, които изграждат сърцевинния слой имат многоъгълна форма и се отличават с по-голяма чувствителност спрямо действието на различните химични агенти.

Клетките, изграждащи корковия слой, съставят основната маса на влакната. Те имат вретенообразна форма с дължина 100 μm и диаметър 18-40 μm . На вретенообразните клетки се дължат редица свойства на влакната, като образуването на α - и β -модификация, фиксирането с изменение на размерите и др. Тези свойства са присъщи на самите клетки и не се дължат на разместването им и взаимодействието между тях. Клетките на корковия слой са изградени от фибрили, които от своя страна са образувани от субфибрили или протофибрили, които се смятат за най-малките градивни елементи на вълната.

Клетките на люспестия слой образуват външната обвивка на влакната, дебелината и относителното положение на която са в зависимост от типа на влакната. Най-характерната особеност на люспите, които образуват този слой, е тяхното взаимно керемидообразно разположение. Те са свързани помежду си, но това не дава основание да се смята, че образуват непрекъснатата горна обвивка на влакната. Електронномикроскопски изследвания показват, че клетките на люспестия слой представляват тънки роговидни пластинки, образувани в резултат

на изменение на съответните изходни епителни клетки, и се състоят от три слоя: ендокутикула, екзокутикула и епikuтикула. Последната представлява тънък повърхностен филм с повишена химична, но с нищожна механична устойчивост.

Наличието на керемидообразния люспест слой определя една характерна особеност, присъща само на вълнените влакна, а именно различния коефициент на триене в двете посоки на влакното. Това определя и възможността за неконтролирано преместване на влакната при механично въздействие и осъществяването на процеса на затепване, също наблюдаван единствено при вълната.

2.1.2.4. Химичен състав и строеж на вълната

Суровата вълна, която постъпва в текстилните предприятия, съдържа значително количество примеси, като вълнена мазнина, вълнена пот, растителни влакна и минерални замърсявания. Освободеното от тези замърсявания вълнено влакно представлява чист кератин, който е типично белтъчно съединение от групата на влакнестите протеини. Елементният състав на вълната е въглерод 50-52%, водород 6,4-7,3%, азот 16-18%, кислород 20-25% и сяра около 5% и както се вижда не се отличава съществено от посочените по-горе общи стойности, с изключение на сярата, която не е характерна за всички белтъчни вещества. Този състав незначително се различава при различните породи вълна, най-вече в съдържанието на сяра, тъй като цистинът присъства в различни количества в различните вълни.

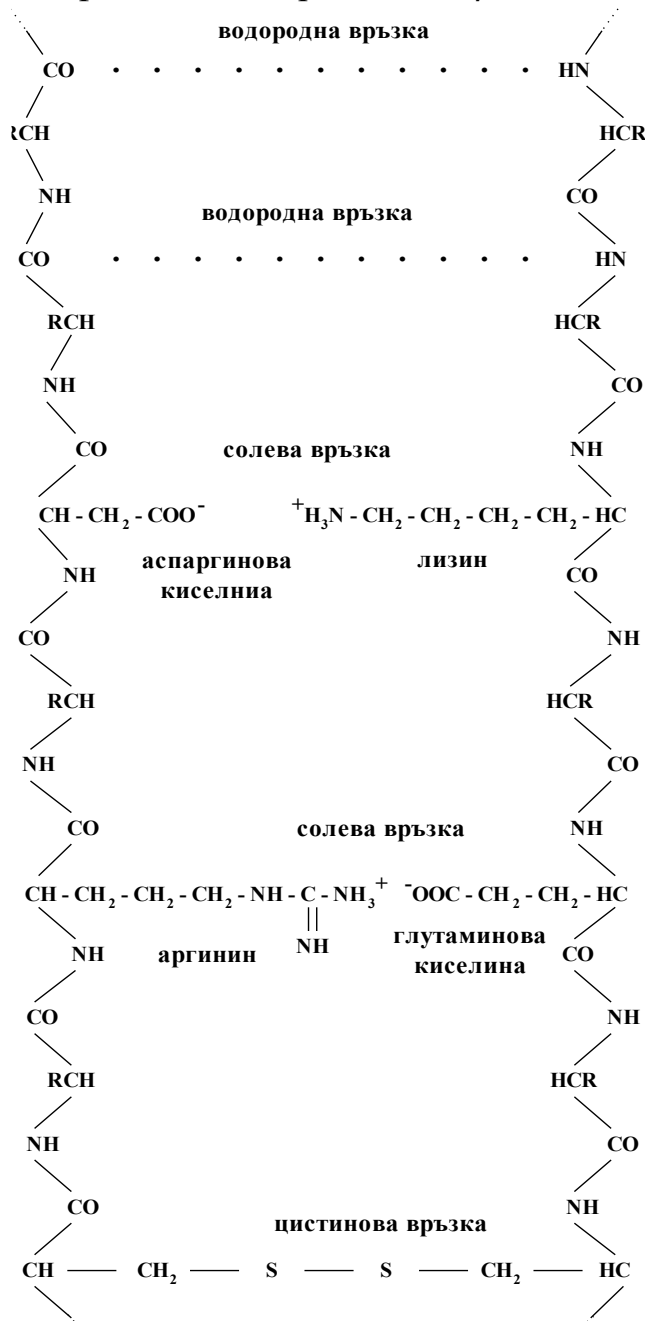
Аминокиселинният състав на кератина е установен с голяма точност, но твърде малко се знае за реда, по който аминокиселините са свързани в макромолекулата. При определяне на аминокиселините, участващи в изграждането на кератина, в различни породи вълни са констатирани известни различия, които са по-съществени отново при сяросъдържащите киселини. Относно порядъка на разположението на аминокиселините може достоверно да се определят само тези, които изграждат N-края на веригата, т.е. онази част на макромолекулата, която завършва със свободна аминогрупа. Изоелектричната точка на вълната е в интервала на рН 4,2-4,8.

Характерно за аминокиселинния състав на вълната е повишеното съдържание на диамино- (аргинин, лизин) и дикарбонови киселини (аспаргинова и глутаминова киселина). Особено значение има аминокиселината цистин, която участва в изграждането на две полипептидни вериги и образува ковалентни напречни дисулфидни връзки в кератина и с това обуславя неговата пространствена структура. Наред с валентните връзки между макромолекулите на кератина съществува силно междумолекулно взаимодействие, в резултат на което се реализират напречни връзки от друго естество - соли, водородни, вандервалсови. Схематично строежът на кератина е представен на фиг.1.25.

Независимо от това, най-вече поради взаимното привличане на противоположно заредените групи, в напречно и надлъжно направление действат големи притегателни сили. Под тяхно влияние страничните вериги се стремят да се доближат и с това изкривяват главната верига.

По такъв начин формата на разположението на макромолекулите на кератина може да се изменя в резултат на сумарното сложно взаимодействие меж-

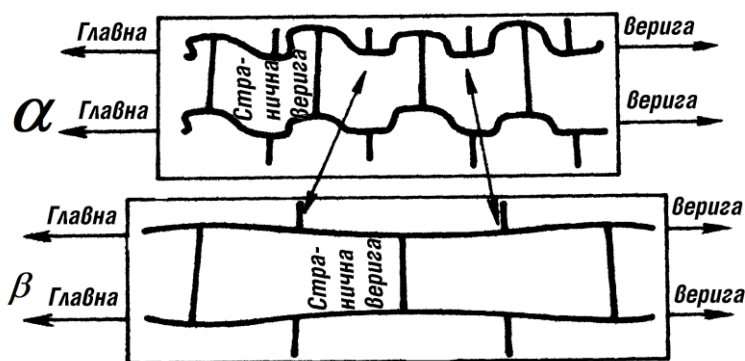
ду отделните активни участъци на полимерните молекули. Нормалното състояние на влакната се характеризира с правилна извитост на главната полипептидна верига и се означава като α -модификация. Ако влакната се подложат на опъване, след достигане на разтягане от 70%, се наблюдава изправяне на главните вериги и влакната преминават в нова т.нар. β -модификация. Схематично двете модификации на кератина α и β са показани на фиг.1.26.



фиг.1.25. Строежт на кератина

Кератинът лесно преминава от α - в β -модификация при разтягане и едновременно обработка с гореща вода или пара. Процесът на промяна на линейните размери намира практическо приложение при фиксирането на вълнени платове. Този процес, наричан най-често мокро фиксиране, се осъществява при висока температура, при което страничните активни групи си взаимодействат вече в новото си положение и с това възпрепятстват свиването на влакната до

изходната им дължина. Новото положение на влакната е стабилно само при температура, която е по-ниска от температурата, при която е извършено разтягането. При достигане на температурата на обработката, ако влакната са в свободно състояние, те бързо се възвръщат в изходното си състояние. Фиксираните влакна имат по-малка здравина, по-малко удължение на скъсване и повишена багрилна способност.



Фиг. 1.26. Модификации на кератина – α и β

2.1.2.5. Естествена коприна

Естествената коприна се получава при размотаването на пашкулите на черничевата гъсеница. Последната отделя веществата, които изграждат естествената коприна, от две жлези. Поради това и нишката се състои от две лежащи в един ред фибри, които са изградени от белтъчното вещество фиброин и са покрити и слепени помежду си със серицин, който представлява типичен глобулен протеин.

Естествената коприна се отличава от другите естествени влакна по отсъствието на клетъчен строеж. По строежа и начина на образуването си естествената коприна е сходна със синтетичните филаментни нишки. Чрез химични и механични въздействия нишката на естествената коприна лесно се разделя на тънки влакънца - фибрили, които имат диаметър около 10 nm. Фибрилността е причина за появата на мъхавост, дори при не особено силни механични въздействия.

Както се спомена, естествената коприна се състои от протеините фиброин и серицин. В серициновата обвивка, особено в горните слоеве на пашкулите, се съдържат неголеми количества небелтъчни, екстрахируеми в алкохол и етер, восъкоподобни вещества и парафини, които защитават пашкула от атмосферната влага, а също минерални примеси и пигменти. Съдържанието на отделните съставки на естествената коприна не е постоянно и зависи от вида на гъсеницата и условията на нейното отглеждане. Средно в суровата (неизварена) естествена коприна се съдържат:

- фиброин – 70-80%;
- серицин – 20-30%;
- вещества, извлечени в етер – 0,4-0,6%;
- вещества, извлечени с алкохол – 1,2-3,3%;
- минерални примеси – 1,0-1,7%.

След отмотаването отпадат около 50% от минералните примеси и затова може да се приеме, че суровата естествена коприна съдържа средно 80% фиброин.

2.1.2.6. Химичен състав и строеж на фиброина

Фиброинът е типичен фибрилярен протеин. Неговият елементарен състав се изменя в границите, посочени общо за белтъчните вещества. В изграждането на полимерната верига участват всички аминокиселини, споменати при кератина на вълната, с изключение на цистин.

Характерно за фиброина е високото съдържание на аминокиселините глицин, аланин, серин и тирозин, докато всички останали аминокиселини са в малки, дори незначителни количества. Фиброинът не съдържа цистин и за това в него няма напречни валентни връзки. Поради относително големия дял на глицина и аланина основната част на макромолекулата е изградена от редуващи се остатъци на тези киселини, в които отсъстват обемисти заместители. Това дава възможност за образуването на прави, добре ориентирани макромолекули. В резултат на високата ориентация и честото повтаряне на групите -CONH- във фиброина съществуват силни междумолекулни взаимодействия. Водородните връзки се образуват на малки интервали, наред със солеви и други връзки, споменати при вълната. По такъв начин в кристалната фаза на фиброина са съсредоточени аминокиселини с малки по обем заместители при несиметричния въглероден атом. Останалите аминокиселини, в това число и тирозинът, се намират в аморфната фаза, където в същност се извършват и всички химични реакции.

2.1.2.7. Отнасяния на природните животински влакна

На вълната и естествената коприна са присъщи свойствата на белтъчните вещества, като особено внимание трябва да се отбележи на възможността за разрушаване на макромолекулата и намаляване на молекулната маса.

Действие на киселини.

Пептидните връзки в кератина са сравнително устойчиви на действието на киселини. От всички аминокиселини, които изграждат кератина, единствено триптофанът се разрушава от киселини, но поради ниското му процентно съдържание това не се отразява на общата картина на киселата хидролиза на пептидните връзки. Действието на киселините върху вълната съвсем не може да се смята за напълно безопасно. При продължително действие, дори и на разредени киселини, настъпва частично разкъсване на пептидни връзки. Подобни изменения се наблюдават при багрене на вълна с кисели багрила. Разкъсването на сравнително малък брой връзки води до значителна загуба на здравината. Разрушаването на около 40% от пептидните връзки има за резултат намаляване на здравината с около 80%.

Както трябва да се очаква, най-значителното изменение в химичните свойства на вълната след обработка с киселини е засилената способност за присъединяване на киселини и основи. Това изменение в т.нар. алкално-киселинен капацитет на вълната се дължи на нарастване на броя на свободните amino- и карбокси групи вследствие на разрушаването на пептидните връзки. Тяхната

хидролиза силно нараства с увеличаване на концентрацията на киселината и в присъствие на неутрални соли.

Действие на основи.

Алкалните разтвори оказват върху вълната по-силно разрушително и по-слабо избирателно действие отколкото киселините. Редица аминокиселини, като цистин, аргинин, хистидин, серин и др. Напълно се разрушават. Най-ярко са изразени измененията на цистина, който се разрушава до алдехид и сероводород. В резултат на това 50% от наличната във влакното сяра се отделя в разтвора.

Съществува зависимост между количеството вълна, което се разтваря в разредени разтвори на натриева основа и степента на повреда на влакната по време на химични и механични обработки. Заедно с напредването на повредите във влакната нараства и количеството вълна, което се разтваря в разредени основи. Това количество, изчислено в проценти спрямо изходната маса на пробата, се означава като алкална разтворимост. В практиката алкалиразтворимостта се определя след третиране на вълната с 0,1 mol/l NaOH при температура 65°C. Данните от това определение съответстват и на намалението на цистина, чийто анализ е много сложен.

Действие на редуктори и окислители.

За разлика от целулозните влакна белтъчните са твърде чувствителни на действието на редуктори, особено в алкална среда. Например, един от най-често употребяваните в текстилната практика редуктори – натриев хидроген сулфит (NaHSO_3) предизвиква свиване на влакната в резултат на разрушаване на цистиновите напречни връзки.

Подобно е действието и на други редуктори, използвани в практиката като натриев сулфоксилат (NaHSO_2), натриев хидросулфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) и др.

Фиброинът на естествената коприна притежава свойствата на останалите белтъчни вещества и в частност на вълната. Високата степен на ориентация затруднява проникването на химичните реагенти и багрилата, но това не се отразява особено неблагоприятно на оцветяването му, тъй като в аморфните части се съдържат аминокиселини, чиито активни групи в заместителите при несиметричния въглероден атом са в състояние да свързват багрилата.

Фиброинът е неразтворим във вода и органични разтворители. Във вода набъбва, като напречното сечение на нишката нараства с 18,7%. Продължително кипене във вода води до значителна хидролиза. Фиброинът е слаб електролит с амфотерни свойства. Изоелектричната му точка лежи в интервала на рН 3,5-4,2.

По отношение на киселини и алкали фиброинът се отнася аналогично на вълната. Слабите органични киселини, като оцетна, млечна и др. при рН над 3,5 не го повреждат дори при кипене. Напротив, такава обработка усилва природния блясък и скрипеж на коприната. Минералните киселини повреждат естествената коприна, а 90% мравчена киселина го разгражда напълно и на студено.

Степента на повреда на естествената коприна от действието на алкали зависи от условията на третирането: рН, температура и продължителност. При кипене разредената натриева основа го разгражда напълно за кратко време. Разредени разтвори на алкални соли, като калиев и натриев карбонат, по-слабо повреждат фиброина, но причиняват пожълтяване на влакната.

Фиброинът е разтворим на студено в концентрирани разтвори на някои соли на алкалните и алкалоземните метали, като CaCl_2 , LiBr , NH_4CSN , LiCSN , медно-амонячен и кобалтоамонячен разтвор.

Разтвори на редуктори, като натриев хидросулфит, ронгалит и др., употребявани в текстилната практика, не повреждат фиброина.

Естествената коприна е извънредно чувствителна на фотохимично окисление и естествено - на атмосферните влияния. Тя загубва 50% от здравината си след 200 h излагане на слънце. Процесът на фотохимично разграждане се ускорява от присъствието на алкали, както и от калаени, оловни и други метални соли.

Микроорганизмите и ферментите не разграждат забележимо белтъчните влакна.

Белтъчното вещество, което покрива копринената нишка, наречено серицин няма влакнест характер и неговото отстраняване е необходимо. Серицинът е неразтворим в органични разтворители, но се разтваря в разредени алкални разтвори и дори във вода под налягане. Химичният му състав се отличава от този на фиброина и се характеризира с много високо съдържание на хидроксилсъдържащата аминокиселина серин. Серицинът все още не е намерил приложение в практиката.

2.2. Химични влакна

Химични влакна се наричат влакната, които се получават чрез химична преработка на природни или синтетични полимери.

В зависимост от природата на изходния полимер химичните влакна се разделят на изкуствени и синтетични. И двата типа биват органични и неорганични. За текстилната практика основно значение имат органичните химични влакна.

Изкуствени са влакната, получени чрез химична преработка на природни високомолекулни съединения. В тази група се включват влакната произведени от целулоза (вискозни, медно-амонячни, ацетатни) и от белтъчини (казеинови, зеинови, соеви).

Синтетични са влакната, получени от синтетични полимери. В зависимост от строежа на полимерите тези влакна се разделят на карбоверижни и хетероверижни. Към карбоверижните влакна спадат полиетиленови, полипропиленови, поливинилалкохолни, полиакрилонитрилни, поливинилхлоридни, поливинилиденхлоридни, политетрафлуоретиленови и др. Към хетероверижните влакна са полиамидните, полиестерните, полиуретановите и др.

Към групата на изкуствените влакна могат да се причислят и неорганичните метални влакна, а към групата на синтетичните - неорганичните стъклени и въглеродни влакна.

Химичните влакна се получават при затвърдяване на струйки от разтворен или разтопен полимер, който изтича от отворите на специална предилна дюза (филер). Процесът на образуване на влакната от разтвор или стопилка на полимера при подаването им през отворите на филера се нарича формуване или овлакняване. Това е един от най-важните процеси при производството на химични

влакна.

Промяната на условията на формуване може в широки граници да измени структурата и механичните свойства влакната. Овлакняването може да се проведе по два начина - формуване от разтвор и формуване от стопилка.

Формуването от разтвор се провежда по два начина - сух и мокър. При формуването по сухия метод влакната се образуват в резултат на изпарение (чрез вдуване на топъл въздух) на разтворителя от струйките разтвор, изтичащи от отворите на предилната дюза. Химичният състав на полимера не се променя.

Формуването по мокрия метод се осъществява в резултат на взаимодействието на струйките разтвор, изтичащи от отворите на филера, с различни химични съединения, разтворени в утайтелната баня.

Наред с утаяването на полимера във вид на влакно е възможно и протичането на химични процеси, които водят до изменение на състава му. От своя страна формуването по мокрия начин може да бъде едно- и двубанно. Двубанен е такъв начин на формуване, при който физикохимичните и химични процеси протичат разделено. В първата баня се осъществява утаяването на полимера от разтвора, а във втората настъпва химичното изменение на състава му. При еднобанния метод химичните и физикохимичните процеси протичат едновременно.

При формуването от стопилка влакната се образуват в резултат на застиване и затвърдяване на струйките от стопен полимер, които изтичат от отворите на предилната дюза. Овлакняването от стопилка може да се използва само при полимери, които се топят и преминават в течливо състояние без да претърпяват изменения в състава си. Такива са някои карбоверижни и всички хетероверижни полимери. Напоследък, в ограничен размер, се прилага формуване от разтегнатото термопластично състояние на полимера. Този начин на работа се прилага за полимери, от които не могат да се получат концентрирани разтвори в достъпни разтворители, а при стапяне се разлагат.

Химичните влакна се произвеждат във вид на безкрайни нишки - филаментни влакна и във вид на нишкови отрезки с определена дължина (щапелни влакна). Филаментните влакна се произвеждат като моно-, ди-, три-, тетра- и полифилни в зависимост от броя на елементарните фибри (с голяма дължина), които се съдържат в общата нишка. Те биват текстилни и кордни. Текстилните нишки са тънки и усукани. Предназначени са за преработка в текстилната промишленост. Кордните са по-дебели и с повишена здравина, необходима при производството на автомобилни гуми. Щапелните влакна (представляват къси отрязъци от единични тънки влакна), в зависимост от финеса и средната дължина на нишковите отрезки (щапели), биват различни типове, например памучен, вълнен и др. Производството на щапелни влакна е по-принцип по-просто поради отпадането или опростяването на някои текстилни (например, пресукването) и облагородителни процеси. За сметка на това пресуканите филаментни нишки са по същество готова прежда, а щапелните влакна изискват предене в текстилните предприятия. Целесъобразността от производството на единия или другия вид влакна зависи от конкретните условия, като мощност на предачните и тъкачните предприятия и

асортимент на изработваните изделия. Цената на щапелните влакна е около два пъти по-ниска от цената на филаментните. Въпреки това съотношението на двата вида е почти еднакво. От цялото световно производство 46,2% се падат на филаментните и 53,8% на щапелните влакна. Монофилните влакна имат по-ограничено приложение главно при изработването на някои трикотажни и технически изделия.

2.2.1. Изкуствени текстилни влакна

2.2.1.1. Вискозни влакна

Вискозните влакна са от първите химични влакна, които се произвеждат в промишлен мащаб. Производството им започва през 1910-1912 година. Днес те заемат първо място в общия обем на производството на изкуствени влакна, благодарение на използването на евтини и достъпни суровини и ценните качества, които притежават. Вискозните влакна са хидратцелулозни, получени от целулозен ксантогенат със следваща регенерация на целулозата. Основните суровини за тяхното получаване са дървесната целулоза и късите памучни влакна (линтер и пух), които не намират приложение в текстилната промишленост.

Съгласно общата схема на производство изходната целулоза се мерсеризира и получената алкална целулоза, след освобождаване от излишната луга и предварително зреене, се ксантогенира, като се обработва със серовъглерод. Получената натриева сол на целулозния ксантогенат (естер на целулозата с дитиовъглеродната киселина) се разтваря в разрежена натриева основа, при което се получава предилен разтвор с висок вискозитет, наречен вискоза. Овлакняването на този разтвор се извършва обикновено по мокър начин с използването на кисели утаителни бани. Получените в утаителната баня влакна се подлагат на допълнителни операции, като промиване и облагородяване, и им се придава необходимия сук. Накрая влакната се сушат, сортират и опаковат.

Следователно, производството на вискозни влакна включва три основни етапа:

- а). получаване на предилни разтвори;
- б). овлакняване на предилните разтвори;
- в). облагородяване на получените влакна.

Получаване на предилен разтвор.

Изходната целулоза се обработва с 18% натриева основа при 18-20°C. Тази обработка, която най-често се нарича мерсеризация, има за резултат разрушаване на част от междумолекулните връзки, набъбване на целулозата и образуване на алкална целулоза. Едновременно с това, под действието на основата, се отстраняват хемицелулозата и нецелулозните примеси. В резултат на окисление и деструкция се намалява молекулната маса на целулозата.

Разрушаването на междумолекулните връзки (водородни, вандервалсови и др.), в резултат на действието на концентриран алкален разтвор, е един от основните фактори, които в следващите етапи правят възможно получаването на разтворим целулозен ксантогенат.

След изцеждане алкалната целулоза се надробява, като ефикасното равномерно надробяване спомага за равномерното проникване на серовъглерода и получаването на еднороден целулозен ксантогенат. По време на надробяването, поради енергичното механично въздействие, извършвано във въздушна среда, намаляването на молекулната маса е много по-интензивно, отколкото в другите стадии на технологичния процес. За подобряване на полидисперсността ѝ, раздробената алкална целулоза се подлага на допълнителна окислителна деструкция, т.нар. предсъзряване, което е много важно за получаването на вискозни разтвори с необходимия вискозитет.

По-ниската молекулна маса на алкалната целулоза може да се постигне по три начина:

- а). използване на изходна целулоза с по-ниска степен на полимеризация;
- б). интензивна деструкция на целулозата при мерсеризирането и надробяването;
- в). допълнителна деструкция след надробяването или провеждане на процеса на предсъзряване.

И трите начина имат своите предимства и недостатъци, но обикновено най-широко се практикува предсъзряване, особено при целулоза с недостатъчна еднородност по отношение на молекулната маса. В същност процесът на предсъзряване се състои в отлежаване на алкалната целулоза, по време на което под действието на кислорода на въздуха настъпва окислително разпадане на целулозата. Особено важно е да се отбележи, че по-дългите макромолекули се разрушават по-бързо от късите, поради което силно се подобрява полидисперсността на целулозата.

След завършване на предсъзряването целулозата се подлага на обработка със серовъглерод, при което се получава целулозен ксантогенат или естер на целулозата и дитиовъглеродната киселина и обикновено се нарича ксантогенова киселина. Целулозният ксантогенат е разтворим в разреждени алкални разтвори. Неговото получаване е необходим етап при производството на вискозни влакна, въпреки че представлява само междинен продукт. В процеса на овлажняване той се хидролизира напълно и получените влакна се състоят изцяло от възстановена целулоза. Ксантогеновите киселини са естери на дитиовъглеродната киселина и алкохоли и могат да се представят със следната обща формула, където R е алкохолен остатък. Свободните ксантогенови киселини са неустойчиви и лесно се разпадат с отделяне на серовъглерод и алкохол. По тази причина взаимодействието на алкохолите със серовъглерода се извършва в присъствие на основи. Следователно, при взаимодействието на алкалната целулоза със серовъглерод, който представлява анхидрид на дитиовъглеродната киселина се образува натриева сол на целулозния ксантогенат.

Тази реакция е обратима. Под действието на натриевата основа, която се намира в алкалната целулоза, може да настъпи процес на обратна хидролиза на ксантогената. В зависимост от условията на провеждане на процеса и най-вече от количеството на серовъглерода могат да се получат продукти с различна степен на естерификация. Целулозният ксантогенат е неустойчив на действието на киселини. Тази реакция лежи в основата на всички методи за овлажняване на

вискозни разтвори.

Следващите етапи на производствения процес са:

- а).разтваряне на ксантогената в разредени алкални разтвори;
- б).отлежаване на вискозния разтвор;
- в).филтруване на разтвора;
- г).отстраняване на въздуха от разтвора.

Разтварянето на целулозния ксантогенат става в 4% разтвор на натриева основа при стайна температура. Разтворите, годни за формуване, съдържат 7,8-8,5% целулозен ксантогенат.

Отлежаването или, както по-често се нарича, зреенето на вискозния разтвор е специфична операция при производството на вискозни влакна. Тя се състои в престояване на разтвора преди формуването, през време на което наред с отстраняване на въздуха протича и частична хидролиза на ксантогената, свързана с намаляване на степента на естерификация. Промените, които настъпват в химичния състав, предизвикат изменения и на физикохимичните свойства на вискозния разтвор, в резултат на което се намалява устойчивостта му спрямо коагулиращи средства. Този комплекс от химични и физикохимични изменения се означава като зреене на разтвора. Основната химична реакция, която протича при зреенето, е частична хидролиза на ксантогената от водата. Това води до изменение на вискозитета. В началните периоди на зреене вискозитетът се намалява, а след това започва да нараства.

Формуване (овлакняване) на вискозни влакна.

Формуването на вискозния разтвор е най-важният процес при производството на вискозни влакна. Той в най-висока степен определя структурата и свойствата на получените влакна.

При овлакняването на вискозния разтвор протичат следните процеси:

а).утаяване на целулозния ксантогенат от разтвора във вид на тънки нишки вследствие на неутрализация на натриевата основа, в която е разтворен ксантогенатът;

б).частична дехидратация на получените влакна, която се проявява в намалена степен на набъбване на утаения гел на целулозния ксантогенат или хидратната целулоза;

в).изтегляне на влакната за постигане на определена ориентация на макромолекулите;

г).пълна хидролиза на целулозния ксантогенат и регенериране от него на хидратната целулоза.

Посочените процеси протичат последователно в продължение на кратко време. В зависимост от това дали утаяването и хидролизата се провеждат в една или две бани, овлакняването бива едно- и двубанно. Еднубанното формуване е основния метод за получаване на вискозни влакна и се използва от почти всички производители на вискозни влакна и коприни. Според този метод изтичащата през отворите на филера струйка от вискоза попада в баня, която съдържа реагенти, предизвикващи както утаяването, така и осапунването на целулозния ксантогенат. Основен компонент на утаителната баня е минерална киселина, най-често сярна, която катализира хидролизата на ксантогената.

При взаимодействие на вискозния разтвор с киселината, наред с хидролизата на целулозния ксантогенат, се неутрализира и съдържащата се натриева основа. Сярната киселина реагира и с другите примеси в разтвора.

В резултат на тези реакции в утаителната баня се отделят вредни газове, което е основният недостатък на еднобанния метод на овлажняване. Заедно с това се отделя и сяра вследствие на частично окисление на сероводорода от кислорода на въздуха. Отделената сяра се отлага върху влакната и трябва да се отстрани в следващите операции.

Физикохимичните процеси, които се наблюдават при формуването, започват още при зреенето. Хидролизата на ксантогената рязко намалява хидрофилността на разтворените молекули (намалява тяхната водна обвивка), което дава възможност плътно да се доближат една до друга. Това води до възникването на междумолекулни сили и образуването на агрегати от молекули. Превръщането на струйките в нишки се дължи именно на образуването на агрегати, което става интензивно по време на овлажняването.

Физикохимичните свойства на влакната се определят от еднородността на структурата им, която зависи от два основни фактора:

- а). големина, плътност и равномерност на макромолекулните агрегати;
- б). характер и равномерност на ориентацията на макромолекулите или техните агрегати по посока на оста на влакната.

Броят и плътността на макромолекулните агрегати зависят от състава на предилния разтвор и от условията на неговото получаване, а характерът, степента и еднородността на ориентацията на макромолекулите - от условията на овлажняването и изтеглянето.

Изтеглянето на нишките при поемането им от утаителната баня е необходимо условие за получаването на влакна с удовлетворителни механични свойства. При изтеглянето настъпва ориентиране на макромолекулните агрегати успоредно на оста на влакната, в резултат на което механичната им здравина се повишава.

Формуването на вискозните влакна се извършва при 42-50°C, като се допуска повишаване на температурата до 55°C. Изтеглянето на влакната се осъществява чрез двойка предилни дискове, които се движат с различна скорост. По този начин се постига изтегляне до 50%.

През последните години са разработени методи за получаването на щапелни вискозни влакна, притежаващи висока механична здравина, близка до тази на памука, малка загуба на здравина в мокро състояние, намалена способност към набъбване и висока стойност на началния модул. С други думи тези влакна, които най-често се наричат полинозни, по своята структура и свойства се доближават до памучните.

Тези ценни свойства са резултат от:

- а). повишена степен на кристалност;
- б). висока степен на полимеризация на целулозата във влакната – 450-550 (за сравнение в обикновените щапелни влакна – 280-320);
- в). наличие на фибрилярна структура;
- г). голяма структурна еднородност на влакната;

д).намалена разтворимост в алкални разтвори (около 2-3 пъти по-малка от обикновените вискозни влакна).

Съществуват много методи за производството на полинозни влакна. При тях влакната се формуват от “млади разтвори”, т. е. от разтвори, които не са подлагани на зреене или зреенето е било краткотрайно. Освен това, след ориентацията на влакната, се създават условия за възстановяване на равновесната неопъната форма. Утаителните бани съдържат само сярна киселина, но са известни методи за формуване по двубанен начин, при които коагулацията се извършва в разтвор на амониев сулфат или разрежена оцетна киселина. Оформените влакна се подлагат на изтегляне, след което се обработват в разрежена сярна киселина за пълното регенериране на целулозата.

Към полинозните влакна могат да се причислят и щапелни влакна, които имат напречни химични връзки между целулозните макромолекули. Тези влакна се отличават с много ниска степен на набъбване във вода.

Облагородяване на вискозни влакна. След формуването влакната, които напускат утаителната баня, съдържат различни примеси, затрудняващи преработката им в текстилните предприятия. Отстраняването на примесите става чрез прилагането на специални операции, които общо се наричат облагородяване и се състоят в:

а).промиване с вода в продължение на 2-3 h при 30-40°C за отстраняване на сярната киселина и сулфатите. Постъпващите за промиване влакна съдържат средно 20-25% целулоза, 2,5-4% сярна киселина, 12-14% натриев сулфат и 60-65% вода. За ускоряване отделянето на киселината в промивните води се прибавят малки количества натриев карбонат;

б).отделяне на серовъглерода. Извършва се чрез повишаване на температурата на промивните води до 60-70°C. Отделеният серовъглерод се улавя и регенерира;

в).отстраняване на сярата (десулфориране). Съдържанието на сяра във влакната, които напускат утаителната баня е 1-1,2% от масата им. Наличието на толкова голямо количество сяра влошава външния вид на влакната като им придава жълтеникав оттенък и затруднява следващата им преработка. По тези причини отстраняването на сярата е задължително. При промиването почти напълно се отстранява сярата, намираща се на повърхността на влакната. Останалата част (около 0,25-0,30%) е здраво задържана между нишките и отстраняването и се постига чрез обработка с десулфориращи агенти, каквито са разтвори на алкални соли или основи. Най-често се използва натриева основа, натриев сулфит и натриев сулфид. Най-предпочитаният продукт е натриевия сулфит (Na_2SO_3);

г).избелване. Избелването се извършва с водороден пероксид, натриев пероксид или натриев хлорит;

д).авивирание. След избелването влакната, предназначени за текстилната индустрия, се подлагат на авивирание с оглед да се улеснят следващите текстилни преработки. Авивирането се състои в нанасяне на различни синтетични анионни спомагателни средства и минерални масла. В резултат на авивирането се подобряват редица свойства на влакната и на първо място

предилната им способност, поради намаляване триенето между отделните влакна. След авивирването влакната се сушат и опаковат. Ако се произвежда коприна, необходимо е придаването на съответния сук.

2.2.1.2. Свойства на вискозните влакна

Химичният състав на вискозните влакна определя отношението им към различни реагенти. При действието на концентрирани минерални киселини (при нормална температура) и на разредени киселини (при повишена температура) вискозните влакна се разрушават и механичните им качества рязко се влошават. Действието на алкали в присъствие на кислород е аналогично, поради образуването на оксицелулоза. Концентрирани разтвори на хидроокисите на алкалните метали предизвикват силно набъбване на хидратната целулоза, която след това много бързо се разтваря в медно-амонячен разтвор.

Вискозните влакна са устойчиви и не набъбват в органични разтворители, в т.ч. три- и четирихлоретилен, които се използват в химическото чистене.

Вискозните влакна не са термопластични. При повишаване на температурата до 100-120°C тяхната здравина не намалява, а напротив - слабо се повишава поради отстраняване на съдържащата се влага. В отсъствие на влага и въздух здравината на влакната се запазва и при 130-150°C. Плътността на вискозните влакна не се отличава от плътността на изходната целулоза, а именно 1,49-1,52 kg/m³.

Специфичната здравина на вискозните влакна е 14-20 cN/tex. В мокро състояние обикновените вискозни влакна загубват около 40% от здравината си. При някои типове влакна с повишени показатели и такива получени от целулоза с по-висока степен на полимеризация, тази загуба е до 20-25%.

Удължението при скъсване се изменя в широки граници в зависимост от условията на формуване, степента на ориентация на макромолекулите във влакната и скоростта на тяхната релаксация. Удължението на влакната е в обратна зависимост от здравината - колкото удължението е по-малко, толкова по-висока е здравината. Това е очевидно, като се има пред вид, че в по-здравите влакна молекулните вериги са по-изтеглени.

По своята еластичност вискозните влакна отстъпват на естествените, особено на естествената коприна и вълната. Поради това и изделията, изработени от тях, много лесно се мачкат.

Вискозните влакна имат способността да се обагрят с различни багрила. Равномерното обагряне на влакната е в пряка зависимост от еднородността на тяхната структура. Ето защо осигуряването на равномерни свойства на вискозния разтвор и постоянни параметри на формуването е важно условие за равномерното проникване на багрилата в процеса на багрене.

Вискозните влакна са хигроскопични. При нормални условия (20°C и 65% относителна влажност) влакната съдържат около 12% влага. При намокряне вискозните влакна увеличават напречния си диаметър с 42-45%, а дължината - с 4%. С тази висока степен на набъбване може да се обясни и голямата загуба на здравина в мокро състояние. В набъбналото влакно водните молекули проникват лесно в междумолекулните пространства на неориентираните части

на влакната и отслабват междумолекулните сили на взаимодействие. В следствие на отслабеното междумолекулно привличане здравината на влакната намалява. Този процес е обратим и след изсъхване влакната възобновяват първоначалната си здравина.

Микроорганизмите атакуват вискозните влакна подобно на другите целулозни влакна. Както всички материали, изградени от целулоза, вискозните влакна се възпламеняват и горят. При горенето остава малко пепел и се чувства миризма на горена хартия.

Устойчивостта на вискозните влакна на фотохимично окисление е по-малка от устойчивостта на естествените целулозни влакна. Окислението е свързано с образуването на оксигелулоза. В текстилните предприятия се прилага обработка с разтвори на натриев хипохлорит със съдържание 1 g/l активен хлор, или 3% разтвори на водороден пероксид, които при съответните условия не водят до съществени промени във влакната.

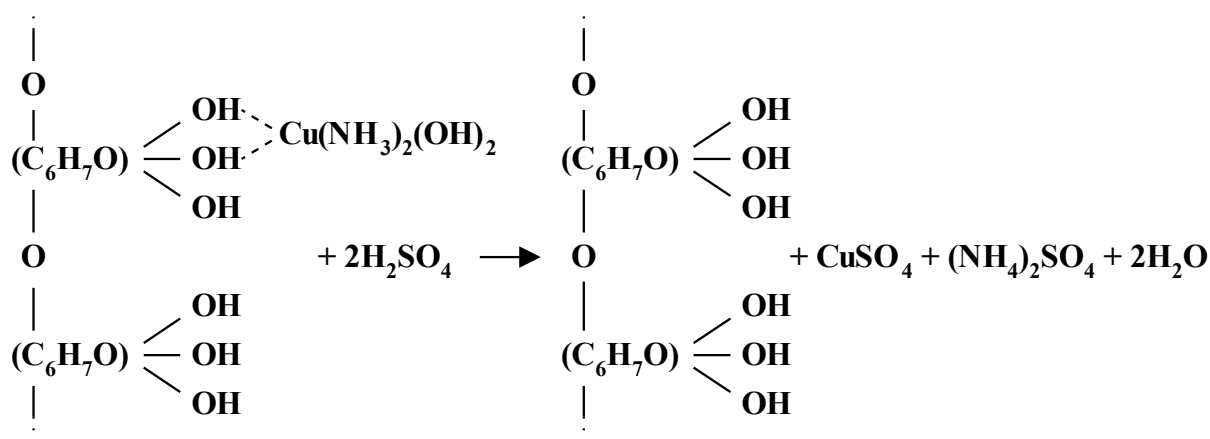
2.2.1.3. Медно-амонячни влакна

Производството на медно-амонячни влакна започва почти едновременно с това на вискозните. За първи път те са получени през 1892 г., но редовната им експлоатация започва по-късно - през 1908 г.

Получаването на медно-амонячните влакна се основава на разтварянето на целулозата в медно-амонячен разтвор и следващото овлажняване на получения разтвор. Производството на тези влакна има редица предимства. Те се свеждат най-вече до по-добрите хигиенни условия и по-простата технологична схема. В някои случаи и показателите на влакната са по-добри. Въпреки това днес световното производство на медно-амонячни влакна е под 2% от общото количество на влакната от хидратна целулоза. Причините за това са както по-високата цена на изходните материали, така и факта, че в редица производства синтетичните влакна се оказали по-подходящи, както е случая с дамските чорапи.

Технологичната схема за получаване на медно-амонячни влакна по принцип не се различава от тази на вискозните влакна и обхваща същите три операции - получаване на предилен разтвор, овлажняване на разтвора и облагородяване на получените влакна. Формуват се също по мокрия начин. Общата схема на производство на медно-амонячни влакна се осъществява в следните технологични процеси: раздробената целулоза се разтваря в медно-амонячен разтвор, образуваният вискозен разтвор се филтрува, освобождава се от въздушните мехурчета и се формува по двубанен метод. Утаяването се извършва с вода. Получените нишки се обработват във втора баня, съдържаща сярна киселина, в резултат на което се получават хидратцелулозни влакна, които се изтеглят и подлагат на облагородяване.

Целулозата, която се използва за производството на медно-амонячни влакна, е дървесна или памучна. Тя трябва да е с висока чистота, тъй като не е възможно отстраняването на нискомолекулните полизахаридни фракции, поради отпадането на мерсеризацията от технологичната схема. Разтворителят на целулозата представлява амонячен разтвор на меден хидроокис или



Фиг. 1.36. Регенериране на целулозата чрез разрушаване на комплексното съединение

Химичните процеси, които протичат при овлажняването, се свеждат до възстановяване на целулозата чрез разрушаване на комплексното съединение. В първата баня предилният разтвор фактически се разрежда и концентрацията на амоняка намалява, вследствие на което разтворимостта на целулозно-медното комплексно съединение намалява и то се утаява. Пълното регенериране на целулозата става във втората баня.

Всички отпадъчни разтвори се събират и подлагат на преработка за регенериране на медта и амоняка. При добра организация на производството е възможно да се регенерират около 94% от медта и 70% от амоняка.

Облагородяването на медно-амонячните влакна не се различава от това на вискозните, но включва по-малко и по-прости процеси. След овлажняването влакната се освобождават от медта и сяряната киселина, авивират се и се сушат. Избелване се прилага при коприна, получена от дървесна целулоза. Само в редки случаи се налага по-продължително изпиране в топла вода за отстраняване на нискомолекулните фракции.

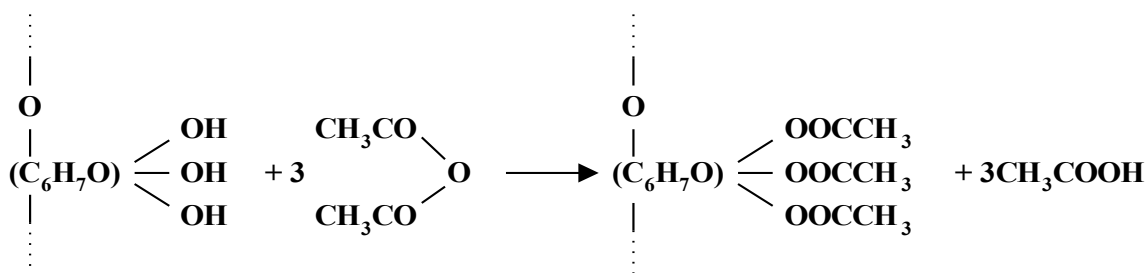
Медно-амонячните влакна имат сходни качества с тези на вискозните. Отличават се с превъзходна мекота и копринен гланц. Като правило тяхното удължение е по-малко.

2.2.1.4. Ацетатни влакна

Ацетатните влакна се формуват от ацетилцелулоза. Тяхното получаване датира около 1901-1902 г., но промишленото им производство започва след Първата световна война. Икономическата целесъобразност за тяхното производство се определя в много голяма степен от цената на оцетния анхидрид. Спадането на неговата цена в последните 20-30 години, както и някои специфични качества на тези влакна създадоха необходимите предпоставки за разширяване на производството им.

Ацетатните влакна, за разлика от вискозните и медно-амонячните не са изградени от хидратна целулоза, а представляват естер на целулозата и оцетната киселина, т.е. целулозен ацетат или ацетилцелулоза.

В настоящия момент главният метод за ацетиране на целулозата се основава на каталитично естерифициране с оцетен анхидрид.



Фиг. 1.37. Ацетилиране на целулоза.

Реакцията протича в присъствие на катализатор - минерална киселина, най-често сярна. Ацетилирането може да се извърши в хомогенна среда (полученият продукт се разтваря в употребения разтворител) или в хетерогенна среда (целулозният ацетат не се разтваря след образуването му).

Както се вижда от схемата оцетният анхидрид естерифицира и трите хидроксигрупи на целулозата. Полученият продукт представлява триацетилцелулоза. Регулирането на степента на естерификация не е възможно, поради което по-нискоестерифицирана целулоза се получава чрез хидролизиране на високоестерифицираната. Първичната триацетилцелулоза се получава при използването на ацетилираща смес със състав 60% оцетен анхидрид, 40% бензен и до 1% катализатор (сярна или перхлорна киселина). Тъй като бензенът не е разтворител на ацетилцелулозата, реакцията протича в хетерогенна среда. Триацетилцелулозата се използва за най-различни цели и за получаването на триацетатни влакна.

При частична хидролиза на първичната се получава вторична ацетилцелулоза, която съдържа в молекулата си свободни хидроксигрупи и степента на естерификацията ѝ отговаря приблизително на две естерифицирани хидроксигрупи в глюкозидния остатък. По тази причина тя се означава като диацетилцелулоза. Вторичната диацетилцелулоза се разтваря в по-голям брой разтворители, има по-висока хигроскопичност и е по-еластична. Поради това тя намира приложение за производство на влакна, които се наричат диацетатни.

Получаването на ди- и триацетатни влакна става по вече известната схема:

- получаване на предилен разтвор;
- овлажняване на разтвора;
- облагородяване на получените влакна.

Отделните процеси са значително опростени в сравнение с тези при влакната от регенерирана целулоза.

За овлажняването се използват концентрирани разтвори на ацетилцелулоза в органични разтворители. При производството на влакна от триацетилцелулоза се използва смес от разтворители - метиленхлорид и етилов алкохол (95:5) или чист метиленхлорид, а при диацетилцелулоза - смес от ацетон и етилов алкохол (85:15) или ацетон и вода (95:5). Обикновено се предпочита последната смес, поради по-лесното регенериране на ацетона. Предилните разтвори при триацетилцелулозата са с концентрация 18-20%, а при диацетилцелулозата - 22-25%. Формуването на предилните разтвори става по сухия метод.

Облагородяването на ацетатните влакна е свършено просто. Не се

прилага пране, сушене и др., а само омасляване, което може да стане и на машините за придаване на необходимия сук.

В последните години производството на триацетатни влакна се разшири значително главно поради опростения технологичен процес, в който отпада необходимостта от частична хидролиза. За разлика от другите изкуствени влакна триацетатните изискват термофиксиране, подобно на синтетичните.

2.2.1.5. Свойства на ацетатните влакна

Ацетатните влакна са по-чувствителни на действието на различните химични реагенти, например киселини и основи. За разлика от другите изкуствени влакна те се разрушават напълно от концентрирана оцетна киселина. Разтварят се в органични разтворители, горят бавно и се топят, като образуват черно спичащо се топче. При горенето се усеща миризма на оцетна киселина. Притежават значително по-голяма устойчивост на действието на микро-организми. Ацетатните влакна са по-ниско хигроскопични, поради блокирането на значителна част от хидрокси групите, което води и до по-слабо набъбване. При нормални условия хигроскопичната им влажност е 6,5%. Ацетатната коприна има високи диелектрични свойства.

Специфичната здравина на ацетатните влакна е по-ниска от тази на вискозните и е около 14 cN/tex. В мокро състояние здравината намалява с около 40%. При триацетатните влакна тази загуба е по-малка - 20%. Удължението е около 22-30%, а плътността - 1,32-1,52 kg/m³. Ацетатните влакна са термопластични. При температура 140-150°C те се деформират.

Багрилата, прилагани за оцветяване на целулозните и белтъчните влакна, не могат да бъдат използвани при ацетатните влакна. Оцветяването на тези влакна може да се постигне с дисперсни багрила, които се използват при багренето на синтетичните влакна. Практикува се широко и оцветяване в маса, което става чрез въвеждане на пигменти в предилните разтвори.

Ацетатните влакна се използват за изработването на тъкани и трикотажи както в чист вид, така и в смес с други влакна. Смесването с вискозни влакна дава възможност за получаването на различни колористични ефекти и за намаляване на мачкаемостта на изделията.

2.2.1.6. Изкуствени белтъчни влакна

Производството на изкуствени белтъчни влакна започва през 1936 г., но не намира широко развитие и до днес. Причините за това са ниските механични показатели на получените влакна и използването на хранителни белтъчини като изходни продукти. Изкуствените белтъчни влакна са близки по състав и свойства до вълнените и се употребяват в смес с тях. С това се постига компенсиране на ниската здравина на изкуствените влакна.

Получаването на изкуствени белтъчни влакна не се различава по принцип от това на другите изкуствени влакна. Приготвя се предилен разтвор, който се овлажнява и получените влакна се облагородяват.

Предилните разтвори се получават от разтворими, в разрежена натриева основа или амоняк, белтъчни вещества. Овлажняването се извършва по

произвежданите синтетични влакна. В широки промишлени мащаби днес се произвеждат главно два вида хетероверижни влакна, а именно полиамидни и полиестерни. Интерес представляват и други хетероверижни влакна, като високоеластичните полиуретанови, но те се използват в по-малки количества.

2.2.2.1. Полиамидни влакна

Полиамидни се наричат синтетичните влакна получени от полимери, в които елементарните звена са свързани посредством амидна връзка (-NH-CO-). Делят се на полиетиленкарбонамидни, полиаминокарбонови и ароматни или арамиди. Полиетиленкарбонамидните влакна се получават от дикарбонови киселини и диамини. Полиаминокарбоновите влакна се получават от аминокарбонови киселини.

Наименованието полиамидни влакна е общо и се отнася до всички влакна, съдържащи полиамидна група. Различните производители поставят търговски наименования, например найлон, капрон, перлон, видлон и др. За разграничаване на влакната с различен състав се използват цифри, които се поставят след наименованието и означават броя на въглеродните атоми в мономера.

Например, найлон 6 или перлон 6 означава, че влакната са получени от аминокaproновата киселина $[H_2N(CH_2)_5COOH]$, а найлон 11 - от аминоундекановата киселина $[H_2N(CH_2)_{10}COOH]$. Две цифри след наименованието означават, че полиамидът е получен от диамин и дикарбонова киселина, като първата цифра дава броя на въглеродните атоми в молекулата на диамина, а втората - броя на въглеродните атоми в киселината.

Например, найлон 6,6 се получава от хексаметилендиамин $[H_2N(CH_2)_6NH_2]$ и адипинова киселина $[HOOC(CH_2)_4COOH]$, а найлон 6,10 от хексаметилендиамин и себацинова киселина $[HOOC(CH_2)_8COOH]$.

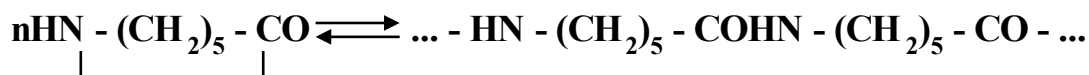
Съполимерите се означават с дробни числа, а в скобите зад тях се показва масовото съотношение на отделните компоненти. Например, полиамид 6,6/6 (60:40) се получава от 60 масови части полиамид 6,6 и 40 масови части полиамид 6.

Полиамидните влакна обикновено се разделят в групи в зависимост от състава на изходния полимер. Това е удобно, тъй като дава представа за химичния състав на влакната, с който до голяма степен са свързани и техните качества. По-важните влакна се подреждат в следните групи:

1. Влакна, които се получават от полимери с регулярен строеж:

а).Поликапролактамови.

Получават се при овлажняване на поликапролактама. Такива влакна са капрон, видлон, найлон 6, перлон и др. Изходен продукт е капролактама, който представлява лактам на аминокaproновата киселина. Следователно поликапролактама или полиаминокапроновата киселина се получава при полимеризация на капролактама (фиг.1.39.).



Фиг.1.39.Полимеризация на капролактама.

Поликапролактамаът, който се използва за формуване на влакна, трябва да има молекулна маса 16000-22000 (степен на полимеризация 150-200), не трябва да съдържа нискомолекулни примеси и вода, които затрудняват формуването. Нискомолекулните фракции се отделят чрез екстракция и полимерът се подлага на щателно сушене.

б).Полиаминоенантови влакна.

Получават се от продукта на поликондензация на аминокиселината киселина. Тук спадат енант, найлон 7 и др. Полиенантоамидът, наричан най-често полиамид 7, се получава от аминокиселината киселина $[H_2N(CH_2)_6COOH]$, а не от нейния лактам, както е при капролактама.

в).Полиаминоундеканови влакна.

Получават се от полиаминоундеканова киселина. Такива влакна са найлон 11 и рилсан.

г).Полихексаметиленадипамидни влакна.

Получават се при формуване на полиамид, получен при поликондензацията на хексаметилендиамин и адипинова киселина.

Реакцията е обратима и молекулната маса на полимера зависи от степента на отделящата се вода. Върху големината на молекулната маса влияят и други фактори, но особено важно е съотношението на мономерите. Максимална молекулна маса се получава при точно еквимолекулно съотношение на двата компонента. Такива влакна са: найлон 6,6, перлон 6,6, анид и др.

Към групата на полихексаметиленадипамидните влакна могат да се причислят и полихептаметиленпимелинамидните влакна, които се получават при овлажняване на полимер, получен от хептаметилендиамин $[H_2N(CH_2)_7NH_2]$ и пимелинова киселина $[HOOC(CH_2)_5COOH]$. Полученият полимер се означава като полиамид 7,7.

д).Полихексаметиленсебацинамидни влакна.

Изходният полимер -полихексаметиленсебацинамид (найлон 6,10) се получава при поликондензация на хексаметилендиамин и себацинова киселина $[HOOC(CH_2)_8COOH]$.

2.Влакна, които се получават от полимери с нерегулярен строеж.

Тук спадат ограничен брой влакна, например:

а).влакна, получени от съполимер на адипиновата киселина и хексаметилендиамин с капролактама. Такова е германското влакно евтрелон, който има следния строеж:



б).влакна, получени от съполимер на терефталовата киселина и хексаметилендиамин с капролактама, например влакното ветрелон;

в).влакна, формувани от полиамиди, в които са въведени нови функционални групи. При заместване на водорода в -NH или в -CH₂ група с -CH₃ значително се намаляват междумолекулните взаимодействия и температурата на топене на полимера.

За тексилната промишленост основно значение имат поликапроамидните и полихексаметиленадипамидните, които заемат около 95% от общото произ-

водство на полиамидни влакна.

Технологичният процес за производството на полиамидните влакна обхваща три етапа:

- а). синтез на полимера;
- б). формуване на влакната;
- в). изтегляне и облагородяване на влакната.

Формуване на полиамидни влакна.

Овлакняването на полиамидните влакна може да стане от разтвор или стопилка. Основен метод, обаче е формуването от стопилка, тъй като получаването на полиамидни разтвори е трудно осъществимо. Разтворителите на полиамидните смоли, като мравчена киселина, фенол или крезол, не са удобни при овлакняването, тъй като са неикономични, токсични и трудно се регенерират. Овлакняването от стопилка е възможно поради това, че полимерите се топят без да претърпяват изменения в химичния си състав.

По този метод влакната се образуват след втвърдяването на струйките стопен полимер, които излизат от филера. Високовискозната стопилка се подава с помощта на помпа към филера. Образоващите се струйки постъпват в шахтата на предилната машина, където срещат струя студен въздух. В резултат полимерът застива във вид на тънки влакна.

Този начин на формуване има редица предимства, като отпадане на всички операции, свързани с получаването на предилни разтвори, регенерация на разтворителите, висока скорост на овлакняване и др. Методът има и някои недостатъци - усложнена апаратура поради необходимостта да се работи при висока температура и много прецизно регулиране на температурата, както и работа в атмосфера от инертен газ за избягване на окислението и деструкцията на полимера.

Изтегляне и облагородяване на влакната.

При полиамидните влакна тези операции са:

- а). предварително усукване;
- б). изтегляне и едновременно пресукване;
- в). окончателно пресукване;
- г). промиване на бобини и фиксиране на сука;
- д). сушене на бобините; е). премотаване на бобинажни машини.

Пресукването на полиамидните влакна се осъществява в два или три етапа. Предварителното пресукване има за задача да придаде 60-80 сука/m с оглед намаляване на напрежението в нишките при следващите операции.

Изтеглянето и при полиамидните влакна е много важен процес. Влакната могат да се изтеглят при нормална температура до 300-400%. В резултат на това се повишава ориентацията на макромолекулите и влакната добиват необходимите експлоатационни свойства. При изтеглянето се повишават здравината, модулът на линейна деформация и термоустойчивостта, а се намаляват удължението, степента на набъбване и хидрофилността. Изтеглянето обикновено се комбинира с ново пресукване и се извършва на изтеглящо-пресуквални машини.

Окончателното пресукване придава на влакната 100-120 сука/m, така че

крайният сук на полиамидната нишка е 200-220 сука/т.

Следващия етап е термообработка с гореща вода (80-100°C) за премахване на напреженията в изтегленото влакно и за фиксиране на суковете. След това влакната се промиват на бобини с гореща вода (90-95°C) и се третират с авивиращи състави, съдържащи най-често поливинилацетат и поливинилалкохол или естери на полиакриловата киселина с добавка на глицерин или гликол. За омасляване се използват водни емулсии на минерални масла.

2.2.2.2. Свойства на полиамидните влакна.

Полиамидните влакна се изработват най-вече във вид на коприна, която съдържа 12-39 единични нишки, по рядко като моновлакно или щапелни влакна. Разглеждани под микроскоп полиамидните влакна имат гладка повърхност и кръгло сечение. Произвеждат се като блестящи или матирани. Матирането се постига чрез добавка на титанов диоксид в смляната смола. Влакната се отличават с много добра равномерност по дебелина и в това отношение превъзхождат всички естествени и изкуствени влакна.

Строежът на полиамидните влакна се характеризира с ясно изразена кристална структура. Около 80% от дългите гъвкави макромолекули са високо ориентирани и поради отсъствието на разклонения са плътно приближени една към друга. В резултат на това възникват мощни междумолекулни сили, определени най-вече от водородните връзки между карбонилните и иминогрупите (CO-NH) на съседните макромолекули. Наличността на ясно изразено междумолекулно взаимодействие определя и високите механични свойства на влакната - здравина, еластичност, гъвкавост и устойчивост на изтриване.

При нормална температура и влажност влакната имат висока механична здравина - 40-50 cN/tex. Чрез увеличение на изтеглянето може да се достигне до 70-75 cN/tex, което е необходимо само за кордната коприна. Здравината на мокрото влакно е 90-95% от тази на сухото. Влакната имат добра еластичност, което определя и високи стойности на обратимите удължения и устойчивостта на многократна деформация. Удължението е 20-25%, като в мокро състояние то се увеличава с 2-3%. Устойчивостта на многократна деформация е около 100 пъти по-висока, отколкото при вискозните и 10 пъти по-висока от устойчивостта на памука и вълната.

Полиамидните влакна имат най-високата устойчивост на изтриване в сравнение с всички останали влакна. Ако приемем тяхната устойчивост за 100, то на памука тя е 10, на вълната 5, на вискозните влакна 2 и т.н. Поради това добавка на полиамидни към други влакна съществено повишава устойчивостта на изделията, изработени от тази смес.

Плътноста на полиамидните влакна $1,14 \text{ kg/m}^3$, значително по-ниска от плътността на природните и изкуствените.

При съприкосновение с пламък влакната горят, като образуват кръгло топче. Горенето се преустановява веднага след отстраняването на пламъка. Продължително нагриване над 100°C води до необратими изменения във влакната.

Полиамидните влакна са химически устойчиви, не се разрушават от микроорганизми, молци и др. и са изключително стабилни спрямо действието на

основи. При кипене в 10%-ен разтвор на натриева основа в продължение на 10 h те загубват едва 5% от здравината си. Устойчивостта им към киселини е по-малка. Концентрираните минерални киселини ги разрушават на студено, а ледена оцетна киселина - при нагриване. Концентрирана мравчена киселина разтваря влакната на студено. Разтвори на органични киселини с ниски концентрации не повреждат влакната, дори и при по-продължително въздействие. Полиамидните влакна се разтварят във фенол, m-крезол и мравчена киселина, но не се разтварят в алкохоли, кетони, бензин, въглеродороди и др. Устойчивостта им към окислителни същи е висока. Разтвори на пероксиди и хипохлорит в концентрации, използвани при избелването на други влакна не ги повреждат съществено.

Хигроскопичността на полиамидните влакна е ниска. При относителна влажност на въздуха 65% те поглъщат 3,5-4% влага, поради което изделията изработени от тях имат влошени хигиенни свойства.

Например, през перлонови тъкани потта се изпарява 7 пъти по-бавно в сравнение с тъкани от хидрофилни влакна. Наред с недостатъчната си хигроскопичност полиамидните влакна имат и сравнително ниска термо- и светостойчивост. Ниската термоустойчивост се дължи на интензивна термична деструкция на полимера при повишена температура. При 140°C здравината се намалява с 40%. Едновременно с това забележимо се увеличава удължението и се намалява модулът на линейна деформация. При добавка на някои антиоксиданти и стабилизатори термостабилността може чувствително да се подобри. Такива добавки са някои медни соли, хидрохинон, β-нафтол и др. Сравнително лесното окисление на полимера е причина и за намалената светостойчивост на полиамидните влакна.

Най-лесно протича окислението на метиленовите групи, които се намират непосредствено до иминогрупата, особено в присъствие на титанов диоксид. Светостойчивостта може да се повиши с добавки на соли на мангана или хрома. В повечето случаи антиоксидантите и стабилизаторите, които се добавят за повишаване на термоустойчивостта, задържат и фотохимичното окисление.

Други важни недостатъци на полиамидите влакна, които затрудняват преработката им са сравнително ниският модул на линейна деформация, намаленото сцепление на влакната и незадоволителният гриф. Извънредно гладката повърхност на влакната определя слабото сцепление между отделните нишки в тъканите и трикотаажните изделия. Поради това по време на експлоатацията нишките се разместват, първоначалната структура на изделието се нарушава и външният му вид се влошава. За избягване на този недостатък се използват различни препарирани средства, но по-добри резултати се получават при формуването през нишкообразователи, чиито отвори са с неправилна форма. Получените влакна имат различно сечение и се наричат профилирани. Профилираните влакна не се отличават от гладките по отношение на свойствата си. Те не са така блестящи и почти не се нуждаят от матиране.

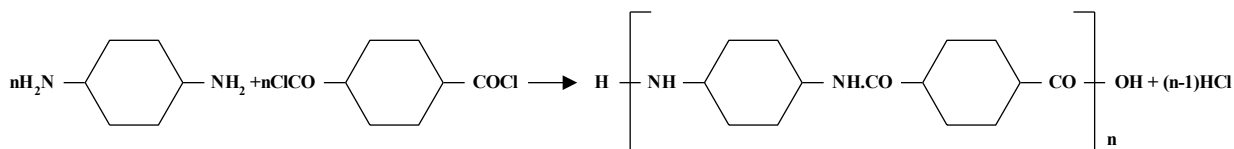
Изделията от полиамидни влакна са недостатъчно меки при пипане. Това се дължи на сравнително малката пъргавина на влакната при смачкване. Частично коригиране на този недостатък може да се постигне с употребата на

омекотители по време на облагородяването на изделията.

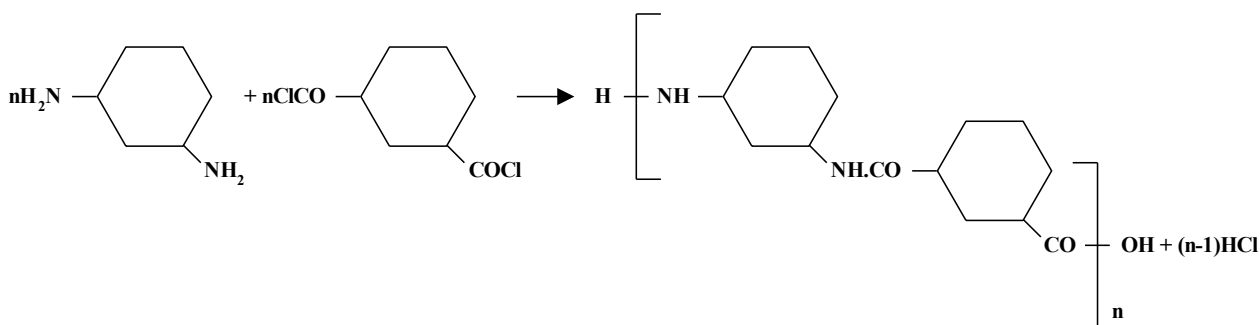
Значителни затруднения при преработването на полиамидните влакна се получават вследствие на силното им наелектризиране. На това се дължи и бързото им замърсяване по време на експлоатация. Антистатичната обработка в предприятията за производство на влакната, както и в текстилните цехове, има важно значение за правилната преработка. Полиамидните влакна имат ниска топлопроводност, което определя сравнително добрата им топлоизолационна способност.

Стабилизирането на формата и размерите на изделия, изработени от полиамидни влакна, се постига чрез термична обработка, известна като термофиксиране. Термофиксирането се извършва при температура по-висока от тази, при която ще се използват готовите полиамидни изделия. Обикновено обработката е с горещ въздух или прегрята пара при 180-200°C в продължение на 20-30 s. Същността на термофиксирането е освобождаване на влакната от напреженията, останали при тяхното получаване, и известно подреждане на молекулите, което отговаря на дадена структура на влакната.

Арамидни влакна. Производството на тези влакна се реализира значително по-късно от това на вече описаните полиамиди с регулярен строеж. Изградени са от твърдоверижни полимери и притежават изключително високи механични качества. Арамидните влакна се формуват от ароматни полиамиди (фиг.1.42. и фиг.1.43.), които се получават чрез нискотемпературна поликондензация на ароматни диамини и киселинни хлориди на ароматни киселини. Последните могат да бъдат мета или по-често - пара изомери.



Фиг.1.42.Влакно кевлар.



Фиг.1.43.Влакно номекс.

Поликондензацията се води в подходящ разтворител, който служи и като акцептор на отделящият се хлороводород (например, диметилацетамид или смес от метилпирилодон и хексаметилфосфортриамид) отначало при минус 20°C и накрая при стайна температура.

Получаването на полимер с подходящ химичен състав е необходимо, но недостатъчно условие за преход на разтвора в анизотропно състояние, за това изборът на подходящ разтворител при формуването е от голямо значение. Най-подходящи са amidните разтворители или сярната киселина. При използването на сярна киселина с концентрация 99-100% е възможно получаването на високонцентрирани разтвори за овлажняване. Критичната концентрация на прехода в течнокристално състояние зависи от молекулната маса на полимера и тя е толкова по-ниска, колкото по-висока е молекулната маса на полимера. При критичната концентрация вискозитетът на разтвора достига максимум. Разтворите на ароматните полиамиди са аномално вискозни течности с лесно разрушаващи се в процеса на деформация физични връзки между агрегатите на течене. Предпочита се формуване от разтвор в разтворителя, в който е проведена поликондензацията, като предварително се извършва неутрализация с разтвор на натриев карбонат.

Формуването на тези влакна изисква много прецизно спазване на условията, защото то трябва да осигури подреденото състояние на твърдоверижения полимер и ориентиране на течнокристалната фаза по протежение на оста на влакната и фиксирането на това състояние след отделяне на разтворителя.

Основните характеристики на арамидните влакна зависят от: молекулната маса на полимера; концентрацията на разтвора; степента на изтегляне.

Разтворите на полимера са склонни към утаяване, поради което не е възможно филерно изтегляне повече от два пъти. Ако такова е необходимо за получаването на свърхздрави влакна се използва сухо-мокър метод за овлажняване.

Молекулната и надмолекулната структура на арамидните влакна, която осигурява техните изключителни механични свойства, се характеризира с:

а).максимална енергия на междуатомните връзки във веригите и отсъствие на слаби връзки;

б).максимална ориентация на всички връзки по направление на оста на веригите;

в).минимално напречно сечение на макроверигите и отсъствие на обемисти странични заместители;

г).висока твърдост на макромолекулите и наличието на полярни функционални групи, определящи силно междумолекулно взаимодействие;

д).висок относителен дял на носещите натоварването вериги в аморфните участъци на структурата;

е).висока степен на средномолекулна ориентация, а също и ориентация на носещите натоварването вериги.

Поради благоприятните особености на ароматните структури при тях се достигат в много по-голяма степен теоретичните пределно достижими стойности на механичните свойства, отколкото при гъвкавите полимери. Ароматните параполиамиди имат оптимално съотношение между твърдостта на веригата и междумолекулното взаимодействие.

Високите стойности на механичните показатели на арамидните влакна се формират още в стадия на овлажняването.

Основните области на приложение на арамидните влакна са:

- армиране на композити;
- кордни тъкани;
- специални защитни облекла (негорими противопожарни костюми за пожарникари и автомобилни състезатели, бронезилетки и др.);
- филтърни материали (за горещи агресивни флуиди);
- специални синтетични хартии.

Органокомпозитите на основа на арамидни влакна имат добри електро- и топлоизолационни показатели и добра способност да потискат механични и звукови вибрации. По тези показатели те превъзхождат стъклените влакна. Относителната плътност на арамидите е около $1,45 \text{ kg/m}^3$. За сравнение същата на стъклените влакна е $2,55 \text{ kg/m}^3$.

Арамидните влакна се преработват практически във всички видове текстилни материали: нишки, ровинги, филц, тъкани, нетъкани текстилни материали, хартия и др. Използват се в производството на пневматични гуми, транспортни ленти, в спортното и космическо съдostroене, за направа на специални свръхздрави въжета в океанографията. Особено важно е приложението при космическите совалки, където композити на арамидни влакна, освен за изграждане на корпуса и други важни части на совалката, се използват и за съдове за течен кислород и водород, поради запазване на разрушаващото им напрежение на опън практически до криогенни температури. Арамидните влакна са армиращи главно за епоксидни, а не за полиестерни матрици.

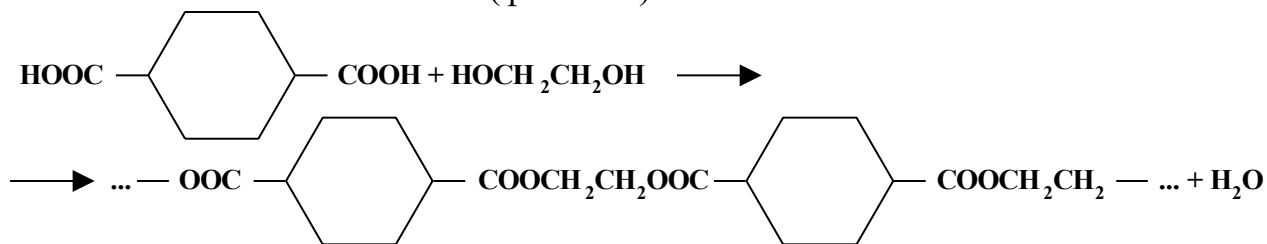
В сравнение с въглеродните и борните влакна термоустойчивостта на арамидите е значително по-ниска и те не могат да се използват за метални композити (например с алуминий). Температурата на продължителната им експлоатация не трябва да надминава 180°C .

2.2.2.3. Полиестерни влакна

Наименованието на тези влакна се определя от естерната група, която свързва отделните елементарни звена в макромолекулата. Първите влакна от този тип са получени през 1944 г. от полиестера на терефталова киселина и етиленгликол, а редовното им производство започва по-късно към 1949 г. Поради редицата ценни качества на влакната и достъпните суровини това производство непрекъснато се увеличава. Полиетилентерефталатът не е единственият полиестер, който може да се използва за получаване на висококачествени влакна. По принцип могат да се използват и други ароматни дикарбонови киселини, които съдържат карбокси групи в р-положение, други гликоли или ароматни диоли, които съдържат хидрокси групи също на р-място, а също и алифатни дикарбонови киселини. Интерес представлява и възможността за получаване на влакна от поликарбонати - линейни полиестери, получени при кондензацията на дифенилпропан с естери на въглената киселина или фосген. Въпреки споменатите възможности в настоящия момент основното многотонажно производство на полиестерни влакна е изключително на основата на полиетилентерефталат.

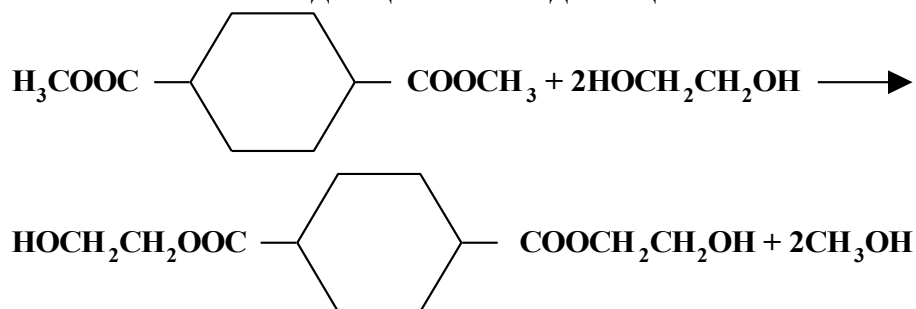
Полиетилентерефталатът се получава при поликондензация на терефта-

лова киселина и етиленгликол (фиг.1.44.).



Фиг.1.44.Получаване на полиетилентерефталат.

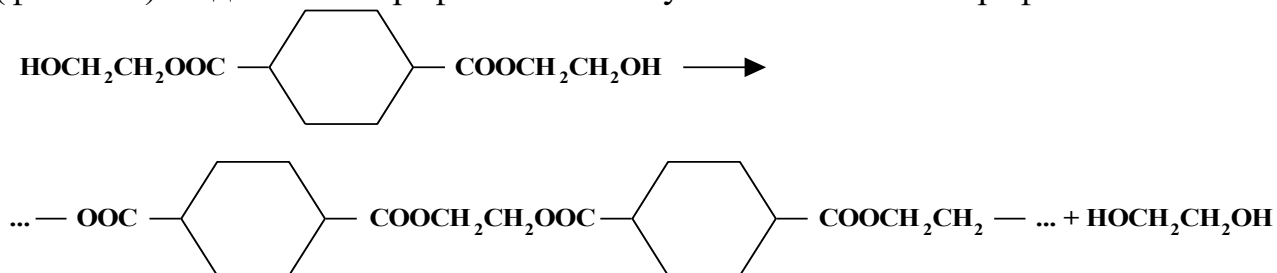
Практическо приложение за получаване на полиетилентерефталат има методът на преестерификация (фиг.1.45.) на диметилския естер на терефталовата киселина с етиленгликол и следваща поликондензация.



Фиг. 1.45. Преестерификация

Процесът протича в два етапа. В първият се получава дигликоловият естер на терефталовата киселина. Преестерификацията се извършва в присъствие на различни катализатори, като магнезиев, калциев или оловен оксид, соли на низши мастни киселини с двувалентни метали и др.

Във втората фаза на процеса, в резултат на хомополикондензация (фиг.1.46.) на диетилентерефталата се получава полиетилентерефталат.



Фиг.1.46.Поликондензация на диетилентерефталат

Поликондензацията се ускорява с добавка на катализатори, които по правило са същите, както при преестерификацията.

Полиетилентерефталатът, който се използва за получаване на влакна, има молекулна маса 15000-20000.

Формуване на полиетилентерефталатни влакна. Овлакняването на полиестерните влакна не се отличава от формуването на полиамидните. Формуват се при 270-275°C в атмосфера от инертен газ, свободен от кислород и влага.

Изтегляне и облагородяване на влакната. Изтеглянето на влакната става

при повишена температура (75-80°C). Максималното увеличение на здравината се постига при изтегляне 1:5,4. Следваща обработка с вода не е необходима, тъй като влакната не съдържат фракции разтворими във вода. За намаляване на наелектризирането влакната се обработват с антистатични средства. Полиестерните влакна се произвеждат като щапелни и коприни.

2.2.2.4. Свойства на полиестерните влакна

Използването в широк мащаб на тези влакна е резултат не само на достъпните суровини, необходими за тяхното получаване, но най-вече на изключително ценните им качества. Специфичните свойства на полиетилентерефталатните влакна се дължат на няколко причини, но основната от тях е високата степен на взаимодействие между макромолекулите. Тя се определя от симетричността в разположението на фенилните групи, високата полярност на естерните групи в близост до бензеновите ядра и възможността за възникване на здрави водородни връзки между естерните групи и водорода в бензеновите ядра. Поради това полимерът има способност за бърза кристализация. Тази кристализация в ориентирано състояние определя и високите качества на влакната.

Полиестерните влакна имат плътност 1,38 kg/m³. Те са изцяло нехигроскопични, което е особено важно при използването им за изолационен материал и в същото време сериозен недостатък при облагородяването и експлоатацията им. Влагопоглъщането при 65% относителна влажност на въздуха е само 0,4%, което силно влошава хигиенните свойства на изделията за широко потребление.

Полиетилентерефталатните влакна имат висока устойчивост на действието на киселини и окислителни и недостатъчна устойчивост на действието на алкали. Не се атакуват от микроорганизми и не горят. Багрено им е сравнително трудно поради високата им кристалност, ниската хидрофилност и нищожната степен на набъбване.

Специфичната здравина на обикновените полиестерни влакна е 40-50 cN/tex, а на заздравените - 60-70 cN/tex. В мокро състояние здравината на влакната не се намалява. Удължението на обикновената нишка е 20-25%, а на заздравената - 10-12%. При разтягане до 5-6% удължението е напълно обратимо. С това се обяснява и високото съпротивление на полиестерните влакна и на изработените от тях изделия спрямо мачкане. По този показател те превъзхождат всички останали влакна. При нормална влажност изделията от полиестерни влакна имат 2-3 пъти по-малка мачкаемост от вълнените изделия. При повишена влажност мачкаемостта нараства и при 90% е по-висока от тази на вълната.

Модулът на линейна деформация на полиестерните влакна е 3-5 пъти по-висок от модула на полиамидните влакна и 2 пъти по-висок, отколкото при памучните и вискозните влакна.

Полиетилентерефталатните влакна превъзхождат всички природни и повечето химични влакна по отношение на устойчивостта си на повишена температура. Нагряване в продължение на 1000 h при 150°C води до загуба на около 50% от здравината, докато другите влакна при тази температура се разрушават напълно за около 200-300 h. Влакната имат висока устойчивост и на

ниски температури. Филми от полиетилентерефталат запазват еластичността си при минус 50°C.

Устойчивостта на изтриване е по-добра от тази на влакната от хидратна целулоза и някои синтетични влакна, но съществено отстъпва на устойчивостта на полиамидните влакна. В сухо състояние тя е 4-4,5 пъти по-ниска, отколкото при полиамидните, а в мокро 2,5 пъти. Полиестерните влакна имат висока светустойчивост. По този показател те отстъпват само на полиакрилнитрилните влакна.

Характерна особеност на изделията за широко потребление, изработени от полиестерни влакна или от смеси с други влакна, е изключителната им способност да запазват формата и размерите си. Тази способност е много по-добра в сравнение с вълната и другите естествени влакна.

Основният недостатък на полиестерните влакна е трудното им багрене и необходимостта от прилагането на специални методи, изискващи висока температура и повишено налягане. Наред с това трябва да се отбележат и лошите хигиенни свойства поради отсъствието на влагопоемане.

Описаните свойства на полиестерните влакна определят и областите на тяхното приложение. Високата устойчивост на смачкване и способността за запазване на формата дават предпочитание за изработване на горно облекло. Благодарение на високата устойчивост на светлина те са много подходящи за изработване на завеси и пердета. Изделията от полиестерни влакна се изпират сравнително лесно и бързо изсъхват, имат ниска свиваемост, която силно се намалява след термофиксиране.

Произвежданите в страната полиетилентерефталатни влакна, наречени Ямболен имат плътност 1,36-1,40 kg/m³, омекват при 250°C и при нормална влажност на въздуха поемат 0,4% влага.

2.2.2.5. Полиуретанови влакна

Полиуретани се наричат полимери, макромолекулата на които съдържа уретанова група. Линеините полиуретани, които се използват за получаването на влакна, представляват хетероверижни кристални полимери. Наличността на допълнителен кислороден атом увеличава гъвкавостта на веригата, поради което температурата на топене е по-ниска.

Полиуретаните се получават при взаимодействие на диизоцианати с гликоли. Например, при поликондензацията на 1,4-бутандиол [HO(CH₂)₄OH] с хексаметилендиизоцианат се получава полиуретан, който се използва за производство на високоеластични влакна (спандекс и др.). Високоеластичните влакна имат специфични свойства, които съществено ги отличават от другите химични и природни влакна. При специфична здравина само 6-8 cN/tex удължението на тези влакна е извънредно голямо - 500-600%.

За осигуряване на високата еластичност на полимера и необходимата гъвкавост на макромолекулата в нея се въвеждат групи, които не съдържат полярни групи. Обикновено това са нискомолекулни полиетери, например, полиетиленоксид или полиестери, например продукти на кондензация на етиленгликол и адипинова киселина, с молекулна маса около 2000-3000. Те съдържат в края на

веригата реакционноспособни хидроксидни групи, които реагират с диизоцианатите до получаването на т.нар. макродиизоцианати, съдържащи в края на веригата си изоцианатни групи.

Влакното ликра (lycra) се получава, като се изхожда от полимер, синтезиран от толуилиндиизоцианат и полиетер, получен при кондензация на бутиленгликол. Влакната вирен представляват полимер, получен при кондензация на етиленгликол и адипинова киселина и следваща реакция с дифенилметилдиизоцианат.

Високоеластичните нишки имат 2-4 пъти по-висок модул на линейна деформация от каучуковите, висока устойчивост на изтриване и плътност 1,2-1,25 kg/m³. Обагрят се добре.

Карбоверижни синтетични влакна.

Производството на карбоверижни синтетични влакна се развива сравнително късно, в периода 1948-1950 г., въпреки че първите синтетични влакна са получени от карбоверижни полимери. В тези години започва производството на влакна от полиакрилонитрил или от съполимери на винилхлорид и акрилонитрил. По-късно (1954-1958 г.) се разработват методи за производство на влакна от флуорсъдържащи полимери и поливинилалкохолни влакна, а през 1960 г. се слага началото и на промишленото производство на полиолефинови влакна, на първо място полипропиленови.

Карбоверижните полимери, които се използват за производство на синтетични влакна, се характеризират със следните особености:

а).изходните мономери се произвеждат от достъпни съединения (етилен, ацетилен, пропилен и др.), което осигурява богата суровинна база;

б).главната полимерна верига е образувана от свързването на въглеродни атоми и в молекулата има еднотипна връзка (-C-C-), което осигурява висока устойчивост на полимерите към различни химични реагенти, като киселини, основи, окислителни и др.;

в).по-голяма част от карбоверижните полимери се разлага при температури, по-ниски от температурата на топене. Поради това те се овлажняват от разтвор или чрез екструзия (прекарване на размекнатия полимер през специални нишкообразователи под налягане);

г).при промяна на функционалните групи на полимерите от този тип обикновено се изменя тяхната регулярност, което е съпроводено с промяна на свойствата на влакната.

За повишаване на здравината им карбоверижните влакна трябва да се подложат на значително изтегляне. В зависимост от химичния състав и строежа на полимера изтеглянето се извършва при нормална или повишена температура. Влакната се изтеглят до 1000-2000%, което значително превъзхожда максималната възможност за изтегляне на хетероверижните влакна. Заздравените влакна по правило се подлагат на термообработка при 140-150°C за постигане на оптимални механични показатели.

В зависимост от природата на изходния полимер карбоверижните синтетични влакна се разделят на следните групи:

а).полиакрилонитрилни влакна (поливинилцианидни) - получават се от

полимери и съполимери на акрилонитрила;

б).поливинилхлоридни и перхлорвинилни влакна - получават се от полимери и съполимери на винилхлорида;

в).поливинилалкохолни влакна - получават се от естери на виниловия алкохол, които след полимеризация се хидролизират до поливинилалкохол;

г).полиолефинови влакна - получават се от полимери на олефини, главно полиетилен и полипропилен;

д).флуорсъдържащи влакна - получават се от флуорсъдържащи полимери, например политетрафлуоретилен.

2.2.2.6. Полиакрилонитрилни влакна

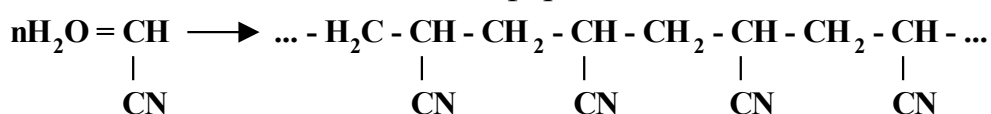
Полиакрилонитрилните (поливинилцианидните) влакна имат най-голямо значение и най-широко развитие от всички карбоверижни влакна. Получават се от полимера или съполимери на акрилонитрила. Последният представлява нитрил на акриловата киселина ($H_2C=CHCN$).

Тези влакна се произвеждат под различни наименования, като орлон, куртел акрилан, булана, нитрон и т.н. и общо в литературата се означават като акрилови влакна.

Технологичният процес за производство на полиакрилонитрилните влакна е аналогичен на процеса, прилаган при всички влакна формувани от разтвор:

- а).получаване на предилен разтвор;
- б).филтруване и отстраняване на въздуха;
- в).овлажняване и регенерация на разтворителя;
- г).сушене;
- д).изтегляне;
- е).терморелаксация;
- ж).облагородяване.

Получаване на полиакрилонитрил (поливинилцианид). Получава се при полимеризация на акрилонитрил (фиг.1.47.). Оптималната молекулна маса на полимера, годен за производството на влакна, е 40000-60000. Полимер с такава молекулна маса е разтворим в ограничен брой разтворители. Такива са концентрирани разтвори на неорганични соли (перхлорати на барий, калций, магнезий, натрий или цинков хлорид), концентрирана сярна киселина и диметилформаид. Използването на киселини и разтвори на соли за формуването на влакна е нецелесъобразно поради засилената хидролиза на полиакрилонитрила и получаването на влакна с намалени механични качества. По тази причина за получаване на стабилни разтвори се използва само диметилформаид [$HCON(CH_3)_2$], съдържащ под 1% вода. С увеличаване на съдържанието на вода разтворителната способност на диметилформаида намалява.



Фиг.1.47.Получаване на полиакрилонитрил.

Основен начин на овлажняване е мокрият метод. Като утаителна баня могат да се използват различни органични разтворители, в които полиакрилонитрила не се разтваря и не набъбва, най-често алкохоли. Най-целесъобразно се е оказало използването на вода, съдържаща малки количества диметилформаид.

След формуването влакната се подлагат на изтегляне при повишена температура (165-180°C). Степента на изтегляне обикновено е 600-800%. Изтеглянето се провежда на степени. Най-напред на изтегляне се подлагат набъбнали влакна. При изтеглянето на тези влакна във вода (90-95°C) се постига удължение 100-200%. След това влакната, съдържащи още 40-50% вода се изтеглят над нагрятата повърхност до 200-300%. Изтеглените при висока температура полиакрилонитрилни влакна не са достатъчно стабилни. При нагриване или обработка с гореща вода те се свиват около 30% и имат малко удължение при скъсване, поради което не са годни за текстилна преработка. Ето защо те се подлагат на допълнителна термична обработка в свободно състояние. В резултат на това макромолекулите, които изграждат влакната, възстановяват естествената си равновесна форма, с което се увеличава междумолекулното взаимодействие и се повишава термостабилността на влакната.

Облагородяването на полиакрилонитрилните влакна е просто. То обхваща омасляването и обработката с антистатични средства. Описаната схема на производство се отнася до всички видове полиакрилонитрилни влакна, получени от полиакрилонитрил и негови съполимери.

Полиакрилонитрилните влакна, получени от полиакрилонитрил, притежават високи механични качества, тъй като между макромолекулите на полимера, отличаващ се със свършена подреденост, възникват много силни междумолекулни взаимодействия. Това обаче ги прави почти неизползваеми в текстилната практика, за която безпроблемното оцветяване е много по-важно от постигането на ненужно високи здравини и други механични показатели. Ето защо в настоящия момент световното производство на тези влакна се гради изключително на съполимери на акрилонитрила. Въвеждането на подходящи допълнителни мономерни, при полимеризацията, дава възможност да се получат съполимери, респ. влакна с добра преработваемост и способност за свързване на багрилата. Това се постига чрез частично нарушаване на регулярността на макромолекулите и въвеждането на съставки, съдържащи активни групи, способни да свързват определен клас багрила. Количеството на добавките не бива да надминава 15%. От съполимери, които съдържат 85% полиакрилонитрил се получават влакна, които по своите физикомеханични качества малко се отличават от влакната от чист полиакрилонитрил, но притежават добра багрилна способност, по-висока хидрофилност, еластичност и свиваемост.

Мономерите, които се използват като неголеми добавки, се делят на три групи в зависимост от предназначението им:

а). подобряващи обагрянето на влакната - това са мономерни, съдържащи функционални групи, способни да свързват определен клас багрила;

б). повишаващи хидрофилността на влакната - това са съединения съдържащи хидрокси- или карбокси групи;

в).повишаващи еластичността на влакната - това са главно естери на акриловата киселина.

За пример може да се посочи съставът на влакното Булана, произвеждано у нас до преди няколко години. Изходният полимер на тези влакна съдържа 92% акрилонитрил, 6-6,5% метилметакрилат ($H_2C=CCH_3COOCH_3$) и 1,5-2% натриев винилсулфонат ($H_2C=CHSO_3Na$). Докато в почти всички влакна от този тип метилметакрилатът е неотменна част, добавката целяща подобряването на багрилните свойства може да бъде различна, например винилацетат, който се хидролизира до винилалкохол, някои киселини, например, итаконова и др. Предпочита се въвеждането на съставки, притежаващи групи, които се йонизират като аниони и с това влакната могат безпроблемно да се обагрят с катионни багрила. Може да се спомене, че групата на катионните багрила се разви изключително много именно за багрене на полиакрилонитрилните влакна.

Формуването на съполимерите се извършва от 25% разтвор в диметилформамид при температура на разтвора $80^{\circ}C$. Утайтелната баня е смес от вода и диметилформамид 50:50. Изтеглянето средно е около 450%, фиксирането за релаксация се провежда при $120^{\circ}C$ с водна пара в свободно състояние. Влакната имат точка на встъкляване около $85^{\circ}C$, потъмняват при $250^{\circ}C$ и се разлагат преди да се стопят.

2.2.2.7. Свойства на полиакрилонитрилните влакна

Полиакрилонитрилните влакна притежават комплекс от свойства, които ги правят ценна суровина за текстилната промишленост. Те имат висока здравина. При изтегляне на прясно приготвените влакна до 800-1000% специфичната им здравина достига 35-40 cN/tex. Такава висока здравина не е необходима за влакната, които се използват за производството на изделия за широко потребление. Поради това при производството на шапелни влакна изтеглянето не превишава 400-600%, което е достатъчно за получаването на влакна със здравина 22-25 cN/tex. Тези влакна се преработват лесно в текстилните предприятия. В мокро състояние здравината на влакната намалява само с 2-5%, поради ниската им хидрофилност.

Еластичността на полиакрилонитрилните влакна е по-ниска от тази на полиамидните и по-висока от тази на ацетатните и вискозните влакна. Удължението в сухо и мокро състояние е 16-22%. Началният модул на линейна деформация е по-нисък, отколкото при полиестерните и 2-3 пъти по-висок от този на полиамидните влакна. Полиакрилонитрилните влакна имат плътност 1,13-1,16 kg/m³. При относителна влажност на въздуха 65% те поглъщат 0,9-1,0% влага, а при 100% съответно 6%.

Устойчиви са на действието на окислителни, но са недостатъчно устойчиви на киселини и основи, особено при повишена температура. Основите предизвикват хидролиза на нитрилните групи, което е съпроводено и с деструкция в главната верига. Разтвори на натриева основа с концентрация 10-15% разрушават влакната след 20 h въздействие. Полиакрилонитрилните влакна са крехки, горят и лесно се наелектризират. Отличават се с изключителна термоустойчивост, по който показател превъзхождат почти всички карбоверижни

влакна и не отстъпват на полиестерните. След продължително нагряване при 200-300°C те постепенно изменят цвета си до блестящо черен и стават напълно неразтворими. Получените черни влакна са изключително устойчиви на високи нагрявания и въздействието на агресивни разтвори, като запазват известна здравина и еластичност. Поради това те могат да се използват в някои специални случаи, където се изисква устойчивост на агресивни химични реагенти при температура дори 1000°C и не висока механична здравина.

Полиакрилонитрилните влакна са много устойчиви и на действието на светлина и атмосферни условия. По този показател те превъзхождат всички природни и химични влакна, с изключение на тези формувани от флуорсъдържащи полимери. При комбинирано продължително въздействие на светлина и атмосферни условия, при което полиамидните и ацетатните влакна се разрушават напълно, а памукът изгубва 95% от здравината си, полиакрилонитрилните влакна загубват само 5% от здравината си.

Устойчивостта на изтриване е 5-10 пъти по-ниска от тази на полиамидните влакна. Тя се влошава чувствително при изтегляне над определена степен. Изделията, изработени от полиакрилонитрилни влакна се замърсяват сравнително трудно и лесно се почистват. Имат приятен топъл гриф, вълнеподобен вид, висока обемна еластичност и ниска топлопроводност.

Влакната са подходящи за изработване на горен трикотаж, много често в смес с вълна, за спортни облекла и др. Основният им недостатък е високата наелектризуемост и до известна степен повишена крехкост.

2.2.2.8. Поливинилхлоридни и перхлорвинилни влакна

Тези влакна се използват в неголеми количества в специални случаи когато се изисква много висока химична устойчивост и ниска топлопроводност. Получават се от достъпни и евтини суровини. В тази група се причисляват влакната, получени от:

- а). поливинилхлорид;
- б). хлориран поливинилхлорид;
- в). съполимери на поливинилхлорида.

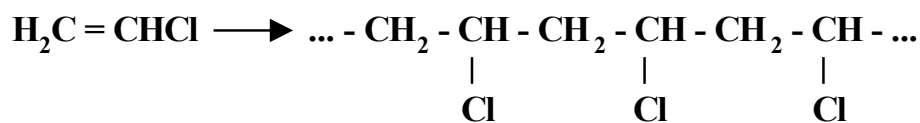
Поливинилхлоридни влакна.

Поливинилхлоридът намира приложение в редица отрасли на бита и промишлеността. Употребява се за направата на различни детайли и предмети, които се получават по познатите методи за формване на пластмаси. Използването на този най-достъпен полимер за производството на влакна се затруднява от ограничената му разтворимост в достъпни разтворители. Поливинилхлоридът, с достатъчно висока молекулна маса, която осигурява получаването на влакна с необходимата здравина, не образува концентрирани разтвори в разтворителите, които обикновено се използват при получаването на синтетични влакна. По тази причина промишленото производство на тези влакна се забави твърде много, независимо че възможността за използването на поливинилхлорида е била известна много отдавна.

От 1951 г. поливинилхлоридни влакна, под наименованието ровил, се формуват по сухия метод от разтвор на поливинилхлорид в смес от ацетон и

серовъглерод. Като разтворител е използвана и смес от ацетон и бензен или тетраhydroфуран.

Поливинилхлоридът се получава при емулсионна полимеризация (фиг.1.48.) на винилхлорид ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$).



Фиг.1.48.Получаване на поливинилхлорид.

Принципната схема за получаване на поливинилхлоридните влакна не се отличава от тази на другите карбоверижни влакна. Полимерът, използван за получаване на влакната, е с висока молекулна маса 60000-100000.

Овлакняването се извършва по сух или мокър метод. При сухия се работи от разтвор на полимера в ацетон, а при мокрия в разтвор на тетраhydroфуран. Последният се използва по-рядко, поради високата му цена и токсичност. Образуваните веднага след дюзата влакна имат малка здравина, която значително може да се подобри чрез изтегляне при висока температура.

Влакната формувани по сухия метод, след изтеглянето се подлагат на термообработка в гореща вода, в резултат на което добиват свойството да не се свиват. Произвеждат се във вид на филamenti и щапелни влакна. По-важните специфични показатели на поливинилхлоридните влакна могат да се резюмират в няколко точки:

а).изключително висока устойчивост на химични реагенти, далеч превишаваща устойчивостта на останалите химични и природни влакна (концентрирани киселини и алкални разтвори);

б).пълна негоримост и невъзпламеняемост;

в).високи електроизолационни свойства;

г).ниска топлопроводност;

д).висока устойчивост на изтриване;

е).висока устойчивост на светлина и атмосферни условия;

ж).устойчивост на микроорганизми, речна и морска вода.

Поливинилхлоридните влакна имат и редица недостатъци. По-важните от тях са:

- *ниска термоустойчивост.*

Влакната започват да се свиват при $70-75^\circ\text{C}$, което изключва възможността за багрене при използваните за целта температури. Свиваемостта на тези влакна може да се използва за получаването на някои специални ефекти, например, при производството на изкуствен кожух;

- *ниска хигроскопичност.*

Поливинилхлоридните влакна не набъбват и лесно се наелектризират. Това е още една сериозна пречка за багренето на тези влакна. Обикновено оцветяването се извършва с влагане на пигменти в предилния разтвор, тъй като влакномерът не съдържа групи,

способни да свързват багрилата.

Специфичната здравина на обикновените влакна е 24-27 cN/tex при удължение 25-30%, а на термостабилизираните - 9-12 cN/tex. Плътноста е 1,38-1,40 kg/m³.

Поливинилхлоридните влакна се използват най-вече за технически изделия, и то в случаите, когато температурата при която се експлоатират не надминава 50-70°C. Много често от поливинилхлоридните влакна се изработват филтри за филтруване на силно агресивни течности, а също така - корабни въжета, платна и риболовни принадлежности.

Поради ниската цена на тези влакна очевиден е стремежът за използването им при изработването на облекло и други изделия за широко потребление. Изработват се бански костюми, пердета, завеси и лечебно долно бельо. В последния случай се използва способността им лесно да се наелектризират, при което натрупват статично електричество. Все пак поради трудното им оцветяване влакната от поливинилхлорид трудно навлизат в производството на изделия за бита.

Перхлорвинилни влакна. Поливинилхлоридът, който се използва за получаване на влакна, е много евтин и достъпен, но трудно се овлажнява. Поради това модификацията му с оглед получаване на полимер, който се формува по-добре, при подобни свойства на получените влакна, е напълно оправдана. Най-важният метод за модификация на поливинилхлорида, с цел да се подобрят неговите свойства, е допълнителното му хлориране. От хлориран поливинилхлорид, наречен перхлорвинил, се получават модифицирани поливинилперхлоридни влакна. С увеличаване на съдържанието на хлор в макромолекулата на поливинилхлорида се намалява интензивността на междумолекулното взаимодействие и съответно се изменя целият комплекс от свойства на полимера.

Механизмът на реакцията на допълнителното хлориране не е напълно изяснен. Вероятно най-напред хлорът замества водороден атом в метиленовата група, която е в съседство на групата -CHCl.

Производството на перхлорвинилови влакна е ограничено, поради чувствително по-високата цена на хлорирания полимер, въпреки по-добрата му разтворимост. Влакната се формуват от 25-35% разтвор на полимера в ацетон по мокрия метод.

Влакната от перхлорвинил са хидрофобни. При нормална влажност на въздуха поглъщат 0,10-0,15% влага, поради което в мокро състояние здравината и удължението не се изменят. Специфичната здравина на обикновеното влакно е 13-15 cN/tex, а удължението е 30-40%. Устойчивостта на химични въздействия е много висока, но при 90-100°C се деформират. Перхлорвиниловите влакна са неустойчиви на светлина. При облъчване със слънчева светлина и под действието на други атмосферни условия те постепенно загубват здравината и еластичността си, като едновременно с това променят и химичния си състав. Тази промяна се изразява в отцепване на неголеми количества хлороводород, което е свързано с появата на двойни връзки в макромолекулите.

Приложението на перхлорвинилните влакна е в областите очертани за по-

ливинилхлоридните влакна. На първо място те се използват за направа на филтърни платна и специални защитни облекла, които изискват висока устойчивост на агресивни химични реагенти. Използват се за направата на негниещи мрежи, килими и др. В сравнение с поливинилхлоридните влакна те са много чувствителни спрямо органични разтворители, което намалява възможностите за тяхното приложение. Ако се отчете и допълнителният разход при получаването на перхлорвинила, тяхното производство едва ли е оправдано.

2.2.2.9. Влакна от съполимери на винилхлорида

Практически приложение за производство на влакна имат съполимери на винилхлорид с винилацетат, акрилонитрил и винилиденхлорид.

Влакна от съполимери на винилхлорид и винилацетат ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$) се получават от 1945 г., но в съвсем малки количества. За получаване на разтворимия полимер се използва смес от 85% винилхлорид и 15% винилацетат. От този съполимер с молекулна маса 15000-20000 се произвеждат влакната виньон. По своите качества те са близки до останалите влакна, получени от полимери с участието на винилхлорид, но са по-чувствителни на действието на киселини и основи, поради постепенната хидролиза на ацетатните групи.

По-голямо приложение имат влакната, произведени от съполимер на винилхлорид и винилиденхлорид ($\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$), който се получава при съвместна емулсионна полимеризация на двата мономера.

Най-известното влакно от този тип е саран. Съполимерът е неразтворим в подходящи разтворители, поради което влакната се формуват чрез екструзия на размекнатата, почти стопена маса на полимера във вид на моновлакна. Влакната саран имат много малка хигроскопичност, висока химична и термоустойчивост, която не отстъпва на поливинилхлоридните влакна. Използват се за направа на филтърни платна, декоративни и опаковъчни тъкани. По-нататъшното им развитие зависи от възможността за получаване на нишки от множество тънки влакна.

2.2.2.10. Поливинилалкохолни влакна

Поливинилалкохолните влакна се получават от полимери и съполимери на виниловия алкохол. Производството им е реализирано още през 1931 г., но практическо значение добива много по-късно, едва след намиране начини за получаване на неразтворими влакна. До 1958 г. те се произвеждат само в Япония под наименованието куралон или винолон. След това малки количества се произвеждат в САЩ и бившия Съветски съюз. В момента най-крупният производител е Северна Корея.

Поливинилалкохолът не може да се получи при полимеризация на съответния мономер, тъй като виниловият алкохол не е изолиран в свободно състояние - в момента на образуването си той се изомеризира в ацеталдехид. По тази причина той се получава след хидролиза на негови естери, които са напълно стабилни. Синтезът на поливинилалкохол протича в два отделни процеса. Първоначално, посредством полимеризация на винилацетат, се получава поливинилацетат, който се хидролизира до поливинилалкохол.

Хидролизирането се извършва с алкохолна натриева основа при 30°C.

Необходимото количество натриева основа е около 0,1-0,3 mol за едно елементарно звено в макромолекулата. Възможно е пълна или частична хидролиза, но наличието на ацетилни групи затруднява кристализацията на полимера и ориентацията на макромолекулите в процеса на изтегляне, поради което не могат да се получат влакна с удовлетворителни механични показатели.

Въпреки че формуване по сухия метод е възможно, днес се прилага само мокрият начин. Предилният разтвор се получава при разтваряне на полимера във вода, а утайтелната баня съдържа органични разтворители, например ацетон, етилов алкохол или циклохексанон, а също така и разтвори на минерални соли. По принцип е възможно и формуване от размекнато състояние. Полученото влакно е разтворимо във вода и има твърде ограничено приложение най-вече в хирургията. Чрез изтегляне при нормална и при повишена температура може да се повиши ориентацията на макромолекулите, респ. да се засили междумолекулното взаимодействие и от там съществено да се намали разтворимостта. Изтеглянето на сухото влакно при 140°C е до 400%, а за получаване на специални заздравени влакна и до 600-650%.

Следващата операция е термообработка, която има важно значение за повишаване на вътрешномолекулното взаимодействие и степента на кристалност на влакната. В резултат на термообработката, проведена в свободно състояние, значително се намалява свиваемостта на влакната.

Напълно неразтворими влакна се получават чрез допълнителна обработка с бифункционални съединения, които образуват ковалентни напречни връзки между макромолекулите. Тези връзки се осъществяват чрез реакция с хидрокси групите в полимера. Най-широко приложение има съшиването с алдехиди и най-вече с формалдехид.

Специфичната здравина на поливинилалкохолните влакна е 25-30 cN/tex, а при специални случаи може да се повиши до 40-45 cN/tex. Наличието на хидрофилни групи в молекулата на полимера определя и високата хигроскопичност на влакната, която се доближава до тази на памука. При относителна влажност на въздуха 65% те поглъщат 4,5-5% влага. В мокро състояние влакната загубват до 10-15% от здравината си, а удължението се повишава с 5-8%. Плътността на влакната е 1,26 kg/m³, а на някои заздравени влакна - до 1,32 kg/m³. Началният модул на линейна деформация е 2-3 пъти по-висок от този на полиамидните влакна и 1,5 пъти по-висок от този на полиестерните.

Поливинилалкохолните влакна имат висока устойчивост на изтриване. По този показател те отстъпват само на полиамидните. Термостабилността им също е висока благодарение на наличните напречни връзки.

Устойчивостта на химични въздействия е близка на тази на останалите карбоверижни влакна. Концентрирани минерални киселини, обаче ги разрушават напълно. Съдържанието на хидрофилните хидрокси групи и следващата от това хидрофилност предполагат и добри хигиенни свойства и възможност за багрене с директни багрила.

От казаното се вижда, че поливинилалкохолните влакна, с голяма част от свойствата си, наподобяват заздравените влакна от хидратна целулоза, като при това имат по-висока устойчивост на киселини и основи, по-ниска плътност, по-

висока еластичност и здравина и др. Това ги прави приемливи за изработване на изделия за бита, особено в смес с памук. Въпреки това тяхното разпространение е много малко. Единствено в Северна Корея те се използват за изработване на работно облекло и частично за платове за горно облекло.

2.2.2.11. Полиолефинови влакна

Полиолефиновите влакна и преди всичко полипропиленовите и полиетиленовите се получават от достъпни и евтини полимери, които се използват за най-различни други цели. Получаването на влакна от полиолефини дълго време бе възпрепятствано от невъзможността да се постигнат желаните механични показатели и топлоустойчивост. Формуването на влакна с необходимите свойства стана възможно едва след разработването на метод за получаване на полиетилен с линейна структура и особено на стереорегулярен полипропилен. Стереорегулярните полимери, каквито са редица природни хетероверижни и синтетични карбоверижни полимери, са изградени от по-изправени макромолекули със засилено междумолекулно взаимодействие. Те имат по-ниска разтворимост и по-високи механични качества, висока здравина и температура на размекване.

Стереорегулярни полиолефини са получени през 1956 г., а малко по-късно 1958-1959 г. започва промишленото производство на стереорегулярен полипропилен и след това на полипропиленови влакна. Производството на тези влакна се развива бързо поради високите им качества и наличността на големи количества полипропилен, който няма достатъчно голямо приложение в други отрасли на промишлеността.

Пропиленът ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$) е най-евтиния изходен продукт за производство на влакна. Получава се при пиролиза и крекинг на нефт.

Полипропиленът се получава при полимеризация на пропилен.

Влакна с добри свойства се произвеждат от полипропилен с молекулна маса 80000-250000.

Технологичният процес за получаване на полипропиленови влакна не се отличава от този на другите синтетични влакна, които се формуват от стопилка. Веднага след формуването влакната се подлагат на изтегляне. При нормална температура те могат да се изтеглят до 200-300%, а при повишена ($80-120^\circ\text{C}$) - до 500-800%. Степента на изтегляне зависи от предназначението на влакната. За целите на текстилната промишленост, където не е необходима особено висока здравина, изтеглянето не надвишава 400-500%, докато за заздравените влакна то е около 800%.

Като всички карбоверижни влакна и полипропиленовите се подлагат на термообработка. Нагриването на влакната за текстилни цели става при 100°C в продължение на 30 min в свободно състояние. В резултат на това, без да се намалява здравината, чувствително се повишава устойчивостта на многократна деформация, намалява се свиваемостта и слабо нараства удължението.

Полипропиленовите влакна са устойчиви на действието на различни химични агенти и микроорганизми. Имат най-ниската плътност от всички природни и химични влакна. Специфичната здравина в сухо и мокро състояние е сравнително висока - 35-40 cN/tex (за текстилни цели) и 60-80 cN/tex (за

технически изделия). Удължението в сухо и мокро състояние е еднакво - 12-15%. Високи са стойностите на еластичното удължение - около 90-95% от общото удължение. Това показва, че полипропиленовите влакна имат достатъчно висока еластичност, която отстъпва на еластичността на полиамидните влакна и е по-висока от еластичността на повечето синтетични влакна. Хигроскопичността на полипропиленовите влакна е практически равна на нула. Това значително ограничава възможността за обагряне на тези влакна в широка гама от цветове. Изобщо проблемът за оцветяване на полипропиленовите влакна не е решен и представлява най-голямата пречка за тяхното по-широко приложение. Оцветяването се извършва в маса, т.е. чрез въвеждане на специални пигменти в стопената маса преди формуването. Термоустойчивостта на влакната е недостатъчно висока, което е важен недостатък на тези влакна. Влакната се топят при 160-165°C, като при 140°C се размекват.

Полипропиленовите влакна се използват за изработване на технически изделия, поради голямата им еластичност, ниската плътност и устойчивостта на микроорганизми. В бита навлизат трудно, поради пълната липса на влагопоемане. До известна степен се разширява приложението им за изготвяне на одеала, покривни тъкани, подови настилки и др.

Освен полипропиленови влакна в ограничени количества се произвеждат и полиетиленови. Получават се при формуване на линеен полиетилен. Имат много ниска температура на размекване, което ги прави напълно неконкурентни на полипропиленовите влакна.

2.2.2.12. Влакна от флуорсъдържащи полимери

Флуорсъдържащите синтетични полимери намират приложение в определени области на стопанството. Те се отличават с изключително висока химична и термоустойчивост. В техниката широко се използват пластични материали, изработени от политетрафлуоретилен, известни като тефлон или фторопласт. Производството на влакна от флуорсъдържащи полимери е много трудно, поради специфичните свойства на изходните полимери. В сравнително малки количества се произвеждат влакната тефлон или полифен и фторлон.

Влакната полифен се формуват от политетрафлуоретилен, който се получава при полимеризация на четирифлуоретилен ($F_2C=CF_2$):

Политетрафлуоретиленът не се разтвора в нито един от известните разтворители и не може да се разтопи без разлагане. По тази причина формуването на влакна от него става по принципно нов начин, а именно формуване от суспензия на полимера, която се образува при емулсионната полимеризация. Влакната, формувани по този начин, имат ниски механични показатели и се нуждаят от допълнителна обработка. Тя се състои в бързо нагриване до 385°C и се нарича спичане. При високата температура се образува монолитно влакно с голяма здравина. Едновременно с това всички добавки, останали от формуването, се разлагат и отстраняват. Спичането е възможно поради това, че високодисперсните частици на полимера се стапят преди разлагането му. За допълнително заздравяване влакната се изтеглят до 300-500%.

Флуорсъдържащите влакна имат най-голямата плътност от всички

природни и химични влакна - $2,2 \text{ kg/m}_3$. Специфичната им здравина е сравнително ниска - $12-16 \text{ cN/tex}$ при удължение $13-15\%$. Хигроскопичността им е много малка, при нормална влажност поглъщат едва $0,1\%$ влага. По тази причина разтегливостта и здравината не се променят в мокро състояние.

Химичната устойчивост на влакната е много висока. Изработените от тях изделия са напълно устойчиви и на най-агресивните химични реагенти. Например, при кипене в концентрирана сярна или азотна киселина, в царска вода или концентрирани разтвори на натриева основа механичните показатели на влакната не се изменят. Много висока е и термичната устойчивост. По този показател те превъзхождат всички останали природни и химични влакна. Продължително нагряване при 250°C не предизвиква никакви изменения в химичния състав и механичните показатели. Над 265°C влакната се свиват около $20-25\%$.

Високата цена на флуорсъдържащите влакна силно ограничава потреблението им. Използват се в случаите, когато други влакна са непригодни, например при температура над 200°C и в присъствие на агресивни течности.

Влакната фторолон се произвеждат в Русия от флуорсъдържащ полимер, разтворим в ацетон. Имат по-малка плътност ($2,13 \text{ kg/m}^3$), а свойствата им се доближават до американското влакно полифен (тефлон).

ГЛАВА 2. БАГРИЛА И ТЕКСТИЛНИ СПОМАГАТЕЛНИ МАТЕРИАЛИ

1. Багрила

Багрилата са цветни органични съединения, които са в състояние да се свързват с текстилните материали и да ги оцветяват в желания цвят. Според произхода си багрилата се делят на растителни, животински и синтетични. Растителните и животинските се наричат естествени и днес нямат почти никакво значение за текстилната промишленост.

Първите синтетични багрила са синтезирани към 1856 година. Следващите години, и особено средата на 20-ти век, се характеризират с бурно развитие и синтез на голям брой багрила способни да обагрят всички видове естествени и изкуствени влакна. Появата на синтетичните влакна е допълнителен стимул за развитието на индустрията за производство на багрила, която достигна своя връх със синтеза на реактивните, катионните и дисперсните багрила, като с това осигури възможността за оцветяване на текстилните материали във всички възможни цветове.

1.1. Кратки сведения за цветовете

Цветовете и цветните хармонии са занимавали хората от дълбока древност. От всичко което го заобикаля, човекът реагира най-напред на светлината и на цветовете. Те са неделима част от живота на човека. Дълго време се е смятало, че цветът е физично свойство на телата, нещо като обем, маса, температура. Всъщност, цветът е усещане в съзнанието на човека, един сложен биологичен процес, чиито механизъм все още не е разгадан напълно.

Усещането за цвят винаги е свързано със светлината. Някои тела излъчват светлина, но по-голямата част от заобикалящите ни предмети не притежават това свойство. Те реагират по различен начин на светлината, която пада върху тях. Светлината, в широк смисъл на думата, е електромагнитно лъчение с различни дължини на съставящите го вълни. Светлината, която човешкото око възприема, е един малък участък от общия спектър на електромагнитните вълни между 380 и 780 nm.

Това, което се възприема като бяла светлина, всъщност е смес от различни спектрални цветове, като всеки отделен цвят се характеризира с определена дължина на вълната, т.е. бялата светлина е сумата от всички спектрални цветове.

Лъчението прониква в зрителния орган на човека - окото, въздейства върху приемниците в нервната мрежа на окото и оттам, чрез нервната система, постъпва в мозъка.

Приемателният апарат в човешкото око се състои от два вида чувствителни елементи: пръчици и рецептори. Пръчиците реагират на много малко количество лъчиста енергия и затова правят възможно виждането през нощта. Те не доставят цветово възприятие. Рецепторите служат за виждане на дневна светлина и създават чувството за цветовете чрез три различни, независими една

от друга чувствителни функции, а именно: светло-тъмно, червено-зелено, жълто-синьо. Крайното сумарно въздействие създава чувството за определен цвят. Описаният процес зависи от вида на светлината, респ. светлинния източник и от естеството на повърхността на осветявания обект.

Светлинните източници биват естествени и изкуствени. Най-важният естествен източник е слънцето, който представлява неизчерпаем доставчик на светлинна енергия. Основната характеристика на всеки светлинен източник е спектралното разпределение на енергията му.

Светлината и цветът са взаимно свързани явления. Определяща е светлината, тъй като се възприема цвят от даден предмет само тогава, когато върху него попадне светлина и се отрази в очите на човека.

Цветният тон е основна характеристика за всеки цвят на даден предмет, характеризираща възприемането на цвета и даваща връзката между цвета на съответното тяло и спектралните цветове. Броят на цветните тонове се определя от възможността на човешкото око да разграничи цветовете в спектъра на разложената светлина. Обикновено окото различава около 130 отделни спектрални участъка.

Наситеността е друга величина, която характеризира цвета на телата. Тя позволява да се възприема по различен начин един и същ цветен тон, но различаващ се по степента на съдържанието на бял до черен цвят.

Светлостта е третата величина, характеризираща възприемането на цвета и показва връзката между дадения и белия цвят. Светлостта на една цветна текстилна повърхност може да се оцени чрез сравняване със светлостта на бяла разсейваща повърхност. Наситеността е степента на цветност на дадения цвят в сравнение с еднакво наситено сиво (наситени са чистите спектрални цветове). Светлостта е мястото на цвета по третата координата (т.е. посока бяло-черно). С помощта на тези три величини може да се охарактеризира цветността на всяко текстилно изделие от гледна точка възприемане на цвета. Човешкото око възприема цветовете на слънчевия спектър: червен, оранжев, жълт, зелен, светло син, тъмно син и виолетов. Червеният, жълтият и синият цвят са основни. От тях чрез смесване, чрез т.нар. трихромия, могат да се получат всички възможни цветове, цялата гама от цветни тонове и контрасти.

Влажността на текстила също оказва влияние върху нюанса на багрилото, с което той е обагрен. Цветът на сухия материал не е така интензивен, тъй като отразява повече светлинни лъчи, а при навлажнени плат, поради по-голямото пречупване на падащите лъчи, изглежда по-интензивен. Следователно, когато се налага постигането на цвят по дадена мостра, трябва да се държи сметка за условията, при които се извършва наблюдението. Цветът на обагрения материал при визуално наблюдение зависи от вида на източника на светлина и неговата интензивност, при която се наблюдава цветната мостра. За да няма колебания при сравняване на цветните мостри те трябва да се сравняват в специална стандартна камера за дневна светлина и постоянна влажност.

1.2. Връзка между цвета и химичния строеж на багрилата

Разнообразието в цвета на веществата е резултат от способността им да поглъщат и отразяват лъчи с определена дължина на вълната. Например, ако дадено вещество се възприема като оцветено в жълто, това показва че то е погълнало тези лъчи, които имат дължина на вълната, отговаряща на синия цвят от непрекъснатия спектър на дневната светлина. От сбора на разсеяните и погълнатите лъчи се получава впечатлението за бялата слънчева светлина, тъй като разсеяните и погълнатите лъчи се допълват, изграждайки по този начин непрекъснатия спектър на дневната светлина. Ето защо тези лъчи се наричат допълнителни.

Когато цветът на дадено вещество се променя от жълт към оранжев и червен, т.е. когато промяната на цвета е свързана с преместване на максимума на поглъщане към областта с по-голяма дължина на вълната, което води до углъбяване на цвета, се получава батохромен ефект. Обратно, когато максимумът на поглъщане се променя в посока на по-малките дължини на вълните, се получава просветляване или хипсохромен ефект.

Способността на органичните съединения да поглъщат светлинни лъчи с определена дължина на вълната, в резултат на което могат да бъдат възприемани като оцветени в един или друг цвят, е свързана с промяната на енергетичното ниво на молекулите, които го изграждат, а промяната на цвета - с преминаването на молекулите от по-ниско към по-високо енергетично ниво. Величината на тази разлика зависи съществено от химичния строеж на цветните органични съединения. Въпросът за връзката между цвета на органичните съединения и техния химичен строеж е занимавал редица изследователи и първите опити за неговото обяснение са направени още в средата на миналото столетие. Според тези схващания цветът на органичните съединения се определя от ненаситения характер на техните молекули. И действително, присъединяването на водород, т.е. нарушаването на ненаситения характер, води до обезцветяване. Освен това нитро- (NO_2) или нитрозогрупи (N=O), свързани непосредствено с въглеродния атом, придават цвят на органичните съединения.

Първият опит за по-стройно и по-обобщено обяснение на връзката между цвета и химичния строеж на багрилата прави Вит през 1876 г. В основата на тази теория, известна в литературата като ауксохромно-хромофорна теория, е допускането, че цветните органични съединения съдържат определени групи в молекулите си, които придават характерния за веществото цвят. Ето защо тези групи са наречени хромофорни, т.е. носители на цвета, а съединенията които ги съдържат - хромогени. Хромофорни групи са например нитро- (NO_2), нитрозо- (N=O), азо- (N=N), карбонилната група (C=O) и др.

Хромогените, макар и цветни, не могат да отдават цвета си на текстилните материали. За да може това да стане цветното съединение трябва да съдържа в молекулата си и групи, които придават сродство към текстилните влакна. Тези групи се наричат ауксохромни. Такива са amino- (NH_2), съответно моно- и диза-местени (NHR и NR_2), хидрокси и други групи. Към ауксохромните се отнасят и солеобразуващите сулфо- (SO_3H) и карбокси групи (COOH). Последните имат

типичен ауксохромен характер и тяхното присъствие в молекулата на багрилата е свързано с намаляване на интензивността на цвета.

По-късно през 1888 г. Армстронг излага мнението, че багрилата трябва да се разглеждат като производни на хинона, в който единият или двата кислородни атома могат да бъдат заместени с други атоми или групи. Известно е, че бензохинонът има жълт цвят, докато хидрираният продукт е безцветен, независимо, че в неговата молекула карбонилните групи, които съгласно теорията на Вит са носители на цвета, остават незасегнати. С други думи изчезването на жълтия цвят в резултат на редуцията се дължи на нарушаването на хиноидния строеж на молекулата на хинона.

Като не отрича ролята и значението на хромофорните и ауксохромните групи, хиноидната теория на Армстронг, предполага наред с тях и присъствие в молекулата на цветните съединения на хиноидна група. По такъв начин отговорни за цвета са вече не само хромофорните групи, но и тази част от молекулата, с която те са неразривно свързани.

Сериозно развитие на въпроса представлява т.нар. осцилационна теория, развита от Порай-Кошиц. В тази теория молекулите на цветните органични съединения не се разглеждат като нещо неизменно. Най-важната особеност на тази теория е стремежът да се изясни способността за поглъщане на светлинни лъчи с определена дължина на вълната като резултат от промяната на връзките между атомите в молекулата на цветните органични съединения.

Според осцилационната теория в молекулите на ненаситените органични съединения е налице непрекъснато преместване (осцилация) на връзките между изграждащите ги атоми. Избирателното поглъщане на светлинни лъчи с определена дължина на вълната е резултат от интерференцията на трептенията на тези лъчи и синхронните на тях трептения на връзките в молекулата на ненаситените органични съединения. При голяма честота на трептенията се поглъщат лъчи с по-малки дължини на вълните в ултравиолетовата област, и обратно при много малка честота на трептенията се поглъщат лъчи с дължина на вълната, характерни за инфрачервената област на слънчевия спектър. Дадено органично съединение може да бъде възприето като цветно когато осцилацията на връзките в неговата молекула, имаща ненаситен характер, стане синхронна с честотата на трептенията на светлинните лъчи от видимата част на спектъра.

Осцилационната теория, предложена и развита във времето преди изясняването на основните предпоставки на електронната теория, не само констатира зависимостта между цвета и химичния строеж на цветните органични съединения, но прави опит да изясни причините, поради които тези съединения са способни да поглъщат лъчи с определена дължина на вълната.

1.3. Елементи от съвременната теория за цветността

Система от спрегнати двойни връзки (редуване на двойни и прости връзки). Молекулите на ненаситените органични цветни съединения поглъщат енергия от светлинния поток в различни части на непрекъснатия спектър, като част от нея се използва за увеличаване на енергията на трепетливо движение на различните части на молекулата, както и за въртеливото ѝ движение като цяло.

Значителна част от погълнатата енергия се изразходва за възбуждане на влизащите в състава на молекулата електрони, което е свързано от своя страна с преминаване на последните от нормално към по-високо енергетично ниво.

Основните връзки в органичните съединения са простите - осъществени от една двойка електрони, и двойните - от две двойки електрони. Двойката електрони, изграждаща простата връзка, е свързана много здраво с атомите и преходът ѝ във възбудено състояние изисква голямо количество енергия. Ето защо тези електрони не взимат участие в поглъщане на светлината от видимата област. Електроните, осъществяващи тези връзки, се наричат π -електрони. Електроните на втората връзка, при съединенията с ненаситен характер, се наричат π -електрони. Образуваният от тях облак е перпендикулярен на линията на π -електроните и неговото сечение има форма на осморка, окръжностите на която са разположени от двете страни на тази линия. π -електроните се характеризират с по-голяма подвижност, поради което довеждането им до възбудено състояние е свързано с по-малък разход на енергия. Подвижността на π -електроните се увеличава значително, когато в молекулата има система от спрегнати двойни връзки. Особено важно е да се отбележи, че преместването на максимума на поглъщане в посока на по-големите дължини на вълните не е свързано с просто натрупване на двойни връзки, а само на такива, които изграждат единна система от спрегнати двойни връзки.

Определящо значение за химията на багрилата имат спрегнати системи, изградени от ароматни ядра. При натрупването на тези ядра съществува възможност за взаимодействие с електронния облак, образуван от π -електроните.

Всичко казано до тук може да се обобщи в следното правило: преместването на максимума на поглъщане към по-големите дължини на вълните е свързано с натрупването на двойни връзки, които участват в изграждането на единна спрегната система. Когато поглъщането става във видимата част на непрекъснатия спектър на светлината, удължаването на тази верига е свързано с подчертан батохромен ефект.

Електронодонорни и електронофилни заместители. Преходът от възбудено състояние, който е резултат от поглъщането на определено количество енергия, е свързан с промяната на електронната плътност (в една част на спрегнатата система става повишаване, а в друга - намаляване на електронната плътност). С това е свързана появата на различен заряд на определени места във веригата. С други думи под действието на светлината молекулата се поляризира. Способността към поляризация се повишава при молекули, изградени от вериги от спрегнати двойни връзки. Причината за това е наличността на π -електрони, изграждащи двойните връзки. Поляризацията се повишава особено много, когато в тази верига участват заместители, които улесняват преместването на електроните. Тези заместители са два вида: електронодонорни и електронофилни. Към първите се отнасят заместителите, съдържащи атоми с несподелени електронни двойки, които не образуват връзки с други атоми. Например, в хидрокси групата (ОН) кислородният атом има две несподелени двойки електрони, докато в аминогрупата (NH_2) несподелени електронни двойки има азотният атом. Тези електрони се отличават с подчертана подвижност и влизат

лесно във взаимодействие с π -електроните от спрегнатата система. Включването на тези подвижни несподелени двойки електрони в π -електронната система предизвиква известно разместване на останалите електрони, независимо от действието на светлината. Това намалява разликата в нивото на молекулата от нормално във възбудено състояние, което е свързано от своя страна с преместването на максимума на поглъщане към вълните с по-голяма дължина.

Йонизация на молекулите.

Йонизацията на молекулите е също така резултат от наличността на електронодонорни и електронофилни заместители. Това явление, което е свързано с появата на постоянен ефективен заряд, може да предизвика промяна в максимума на поглъщане в посока на по-дългите вълни, както и до увеличаване на интензитета на поглъщане. То, обаче може да има и обратен ефект, което зависи от природата на йоногенните заместители и тяхното разположение във веригата от спрегнати двойни връзки.

В химията на багрилата определяща е йонизацията, свързана с изменението (под влияние на средата) на такива електронодонорни заместители като хидрокси-, amino- и електронофилната карбонилна група ($>C=O$).

Йонизацията на багрилата, определена от присъствието на карбонилната група, протича при намаляване на рН и се свежда до присъединяване на протони от кислородния атом.

В резултат на това се поражда постоянен положителен заряд и молекулата преминава в катион. Положителният заряд естествено увеличава способността на карбонилната група да привлича електрони и засилва нейния електронофилен характер, което е свързано с углъбяване на цвета и увеличаване на интензивността на оцветяването. Така например, при рН 1.5, бензоауринът преминава от жълт в червен цвят.

Йонизацията на съединения, които съдържат хидрокси група, притежаваща електронодонорни свойства, протича в алкална среда и е свързана с отделяне на протони от кислородния атом. При това положение кислородният атом получава още една несподелена електронна двойка, в резултат на което неутралната молекула преминава в анион. Усилването на електронодонорния характер на хидрокси групата, вследствие на появата на отрицателен заряд, е свързано с промяна на максимума на поглъщане в посока на по-големите дължини на вълните и с увеличаване на интензивността на поглъщане. Например, безцветният нитрофенол в алкална среда е жълт. Докато йонизацията на хидрокси групата в алкална среда води до засилване на нейните електронодонорни свойства, то йонизацията на аминокгрупата в кисела среда е свързана с премахването на електронодонорния характер на тази група.

В резултат на това максимумът на поглъщане се премества в посока на по-късите вълни и интензивността на поглъщане намалява.

Хромофорна система на багрилата.

Като се вземат предвид разгледаните основни елементи от съвременната теория за връзката между цвета и химичния строеж на багрилата се вижда, че класическите понятия за хромофорните и ауксохромните групи са загубили своето значение. Повечето от хромофорните групи, съгласно теорията на Вит,

проявяват електронофилни свойства, докато ауксохромните групи имат способността да отдават електрони. Поради това не трябва да се говори за влияние на отделни групи, а за една единна хромофорна система, включваща всички елементи, взаимодействието между които създава условия за интензивно поглъщане на светлина от видимата част на спектъра.

В някои случаи като хромофорна система се явява единствено системата от спрегнати двойни връзки, а в други - две или повече изолирани или конкуриращи се вериги от спрегнати двойни връзки, които влизат в състава на една и съща багрилна молекула. Към тези хромофорни системи се включват и останалите групи, способни да отдават или да привличат електрони, т.е. всички електронодонорни и електронофилни заместители в единната система от спрегнати двойни връзки.

1.4. Връзка между химичния строеж и устойчивостта на светлина

Разрушаването на багрилата под въздействие на светлината представлява фотохимичен окислителен процес, активиран от слънчевата светлина. На фотохимично окисление се поддават вещества, които са по-малко устойчиви на химично въздействие. Ето защо по-устойчиви се оказват тези багрила, в молекулата на които няма “слаби места”, лесно атакуеми от окислители. Към тези “слаби места” се отнасят лесно подвижните атоми или неустойчивите връзки. Специално при багрилата към числото на подвижните, леснозаместващи се, атоми могат да бъдат отнесени на първо място водородните атоми от хидрокси- и аминогрупите, а към неустойчивите връзки - връзките в хиноидните ядра. Намалването на броя или подвижността на водородните атоми, както и ограничаването на възможността за образуване на хиноидна структура винаги водят до повишаване на устойчивостта на светлина.

Намалването на подвижността на водородните атоми се постига чрез ацилиране, алкилиране и арилиране на хидрокси- и аминогрупите или чрез заместване на водорода в тези групи с метални атоми, както това става при комплексообразуването. Намалването на подвижността на водородните атоми обикновено се дължи на образуването на водородни връзки, когато на лице е благоприятно разположение на хидрокси- и амино групите по отношение на атомите с несподелени електронни двойки или при о-положение спрямо азогрупата. От казаното до тук става ясно, че едни и същи фактори (ацилиране, възникване на водородни връзки и т.н.) могат да влияят на устойчивостта на светлина по различен начин. Освен това разположената в о-положение хидрокси група възпрепятства образуването на хинонхидразинова структура. Ето защо о-амино- и о-оксиазобагрилата винаги превъзхождат по устойчивост на светлина багрилата, при които тези групи са в р-положение спрямо азогрупата.

Комплексообразуването е съпроводено винаги с рязко повишаване на устойчивостите на светлина, когато подвижните водородни атоми в хидрокси- и аминогрупите на вътрешнокомплексните съединения с металите са заместени от последните.

При арилметановите багрила положението е по-различно. Характерна тяхна особеност е ниската им устойчивост на светлина. Киселите багрила от та-

зи група имат по-висока устойчивост на светлина, отколкото основните. Наличието на заместители в о-положение при арилметановите багрила повишава устойчивостта на светлина.

Устойчивостта на светлина може да се подобри, повишавайки молекулната маса на багрилото, което се постига по различен начин чрез: diazotiranje и следващо купелуване; образуване на комплекси с катионактивни спомагателни средства; обработка с формалдехид и др.

1.5. Връзка между химичния строеж и яркостта на оцветяването

Яркостта и чистотата на оцветяването, получено от съответното багрило, са резултат от наличието на единна система от спрегнати двойни връзки в молекулата на багрилото. Тази единна система включва всички електронодонорни заместители. Спектрално това се характеризира с тясна ивица на поглъщане, с остри и стръмни склонове в кривата на поглъщане на светлина с определена дължина на вълната. Присъствието дори на един заместител в положение, при което се нарушава единния характер на спрегнатата система, включваща азогрупата, води до получаването на оцветявания с по-малко ярки, замътнени тонове (широка спектрална ивица на поглъщане с полегати склонове). Например, две изомерни багрила (с еднакъв химичен състав, но с различно разположение на заместителите) се различават съществено. При багрило (а) несподделените електронни двойки на азотния атом от аминогрупата и кислородния атом от хидрокси групата участват в общата система от спрегнати двойни връзки, в която влиза и азогрупата. В багрило (б) несподделената двойка електрони на азота от аминогрупата не участва в единната система от спрегнати двойни връзки, в която влизат азо- и хидрокси групата. В резултат, наред с главната, възниква вторична система, в която влизат ароматното ядро, amino- и хидрокси групите.

Тези системи се кръстосват, тъй като някои от техните звена влизат и в едната и в другата система. Това води до широки размити ивици на поглъщане, на което се дължи нечистият, замътнен тон на полученото оцветяване. Наличието на кръстосващи се системи от спрегнати двойни връзки винаги води до влошаване на яркостта и чистотата на оцветяването.

Ацилирането на електронодонорните заместители почти винаги лишава кръстосващите се системи от електронодонорност. Вкарването на ацилни остатъци в хидрокси- и аминогрупите, не влизащи в единната система от спрегнати двойни връзки, практически ликвидира вторичната спрегната система и оцветяването отново придобива яркост и чистота.

Тази връзка между химичния състав на багрилата и яркостта и чистотата на получаваните оцветявания не може да се счита като недостатък на която и да е класа багрила. В практиката се употребяват не само багрила с ярки и чисти тонове, но и такива като оливни, сиви, кафяви и черни, които по необходимост не отстъпват на първите.

1.6. Класификация на багрилата

Класификацията на багрилата може да бъде осъществена на основата на два признака: в зависимост от химичния им строеж (химична класификация) или в зависимост от приложението им в практиката (техническа класификация).

Съвременните представи за връзката между цвета и химичния строеж дават възможност да се извърши една по-цялостна и достатъчно пълна химична класификация, съгласно която съществуват следните основни групи багрила:

- нитрозо- и нитро-;
- азо- (моно-, ди- и полиазо-);
- арилметанови;
- хинониминови;
- серни;
- полиметинови;
- азометинови;
- оксикетонни;
- аминокантрахинонови;
- индигоидни;
- полициклени;
- фталоцианинови.

Факторите, които определят начина и областта на приложение, дефинират техническата класификация на багрилата:

- директни;
- кисели;
- металсъдържащи;
- основни (катионни);
- стипцовни;
- проявни;
- дисперсни;
- серни;
- кюпни;
- разтворими форми на неразтворимите във вода кюпни багрила;
- реактивни;
- разтворими в органични разтворители;
- пигменти и лакове.

Номенклатура на багрилата.

Техническите багрила, почти без изключение, съдържат редица примеси, количеството на които се определя от производителя. Използват се и смесени багрила, получаването на които става чрез механично смесване на багрила от различни групи. Това налага поставянето на такива наименования на техническите багрила, които да ги отличават едни от други, лесно да се помнят и в една или друга степен да отразяват някои от характерните им признаци на приложение.

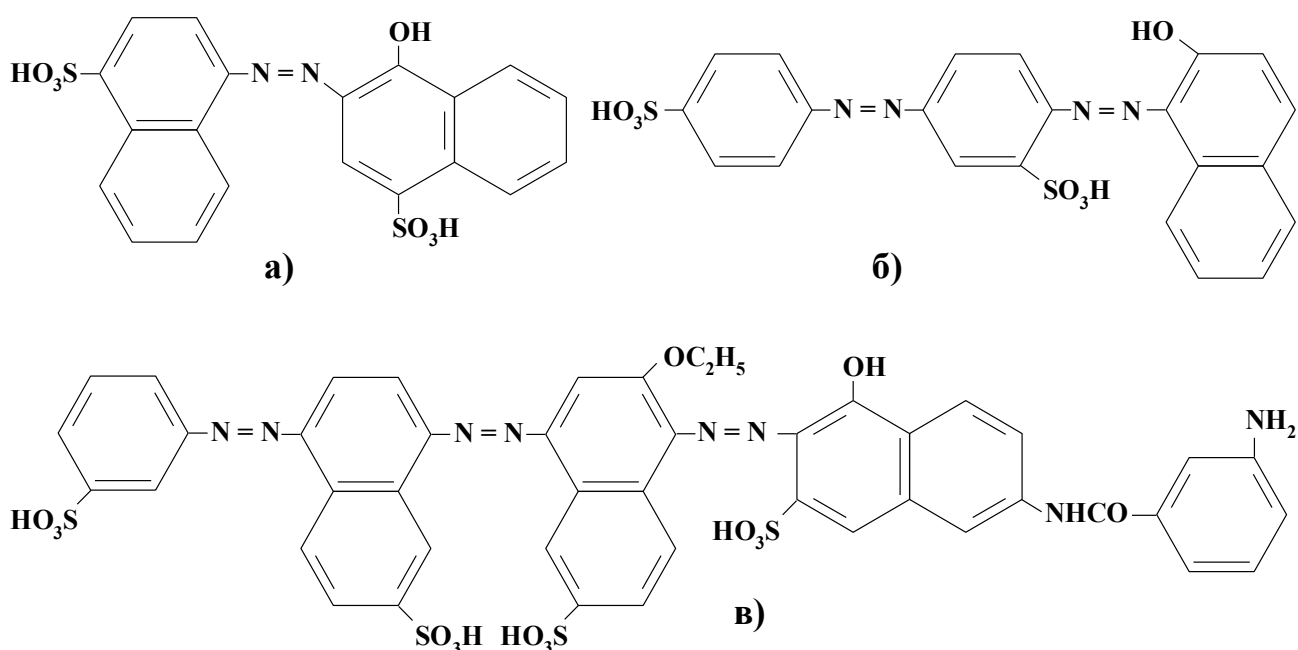
Тези изисквания в повечето случаи не отговарят на химичните групи, към

които се отнасят багрилата. Това се отнася за всички техническите фирмени наименования на багрилата, произвеждани от различни фирми. В условията на силна конкуренция между отделните производители названията на багрилата трябва да не разкриват техния химичен строеж и да се отличават от представителите на другите фирми. В общи линии наименованията дават някаква представа за областите на приложение, например директно, кисело, купно, като обезателно следва втора част, която указва цвета на багрилото. Например, директно синьо, директно черно и т.н. В края на наименованието се поставят буквени означения, които изразяват предимно оттенъка на оцветяването или някое от характерните свойства на багрилото. Оттенъкът се изразява с началната буква на съответния цвят - С (син), Ч (червен), З (зелен) и др., като означенията по-често са на езика на фирмата производител. Силата на оттенъка се изразява, като пред съответната буква се поставят цифри. Например, директно червено С е с по-слаб оттенък в синьо, отколкото директно червено 2С, директно черно З е със зеленикав оттенък и т.н.

1.7. Кратки данни за химичния строеж на по-важните групи багрила

1.7.1. Азо багрила

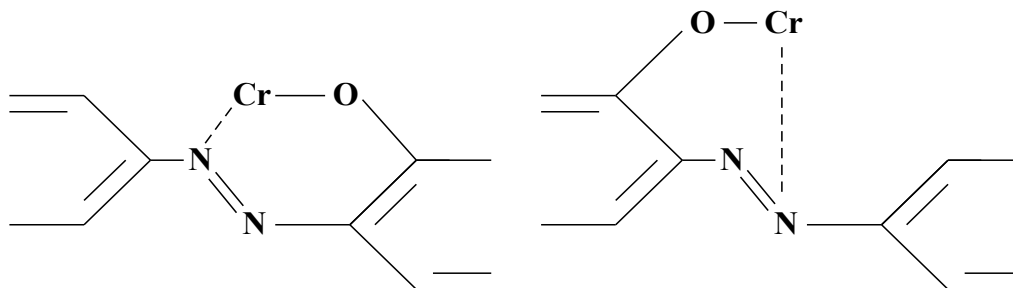
Това е една много голяма група багрила, на която се падат около 40-45% от общото производство на синтетични багрила. Хромофорната система на азобагрилата се характеризира с наличност в молекулата им на спрегната система от двойни връзки, в която участва една или няколко азогрупи (N=N). Молекулата на азобагрилата може да се представи в следния най-общ вид: Ar-N=N-Ar, където Ar е ароматен радикал. Азобагрилата влизат в различни групи на техническата класификация като директни, кисели, проявни и т.н.



Фиг.2.15.Азобагрила: (а) - моно -; (б) - ди-; (в) - три-

Азобагрила, образуващи хромов комплекс.

Багрила, които съдържат в молекулата си комплексообразуващи групи: хидрокси-, amino-, метокси- ($-\text{OCH}_3$), разположени в о-положение една спрямо друга, или в о-о-положение спрямо азогрупата, са способни да образуват хромови комплекси (фиг.2.16.) след предварително или последващо третиране с хромови соли.



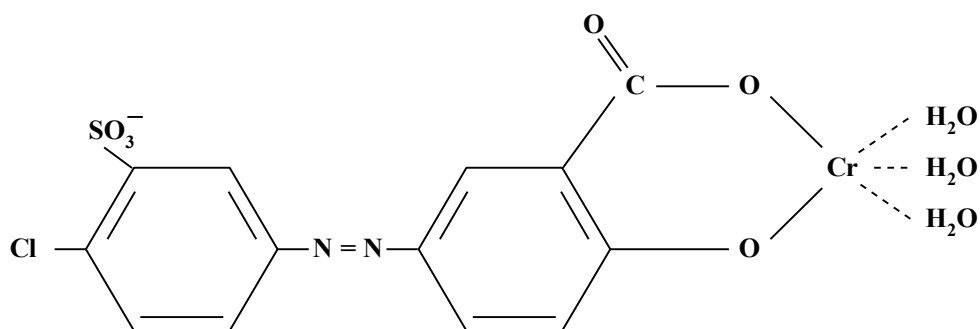
Фиг. 2.16. Хромови комплекси на азобагрила

В зависимост от съотношението на реагентите и условията на хромиране едно и също азобагрило с подобен строеж може да образува хромов комплекс, различен в съотношението между броя на атомите на хрома и тези на багрилната молекула.

Металсъдържащи азобагрила.

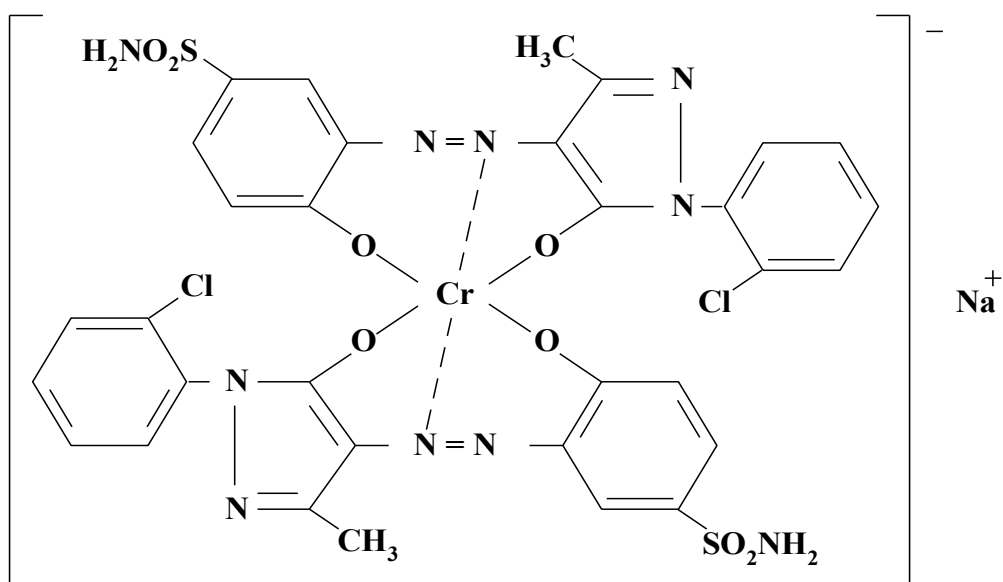
Тези багрила представляват, готови разтворими във вода, вътрешно-комплексни съединения с металите. Имат високо сродство към белтъчните влакна. Металсъдържащите багрила се разделят на две групи.

Металсъдържащи 1:1 багрила, при които на един атом метал отговаря една молекула багрило. Тези багрила спадат към групата на силно киселите и багренето с тях протича в силно кисела среда.



Фиг. 2.17. Металсъдържащи 1:1 багрила

Металсъдържащи 1:2 багрила, при които на един атом метал отговарят две молекули багрило. При тях анионния характер не се определя от наличието на сулфо- и карбокси групи, а принадлежи изцяло към комплекса от анионен тип:

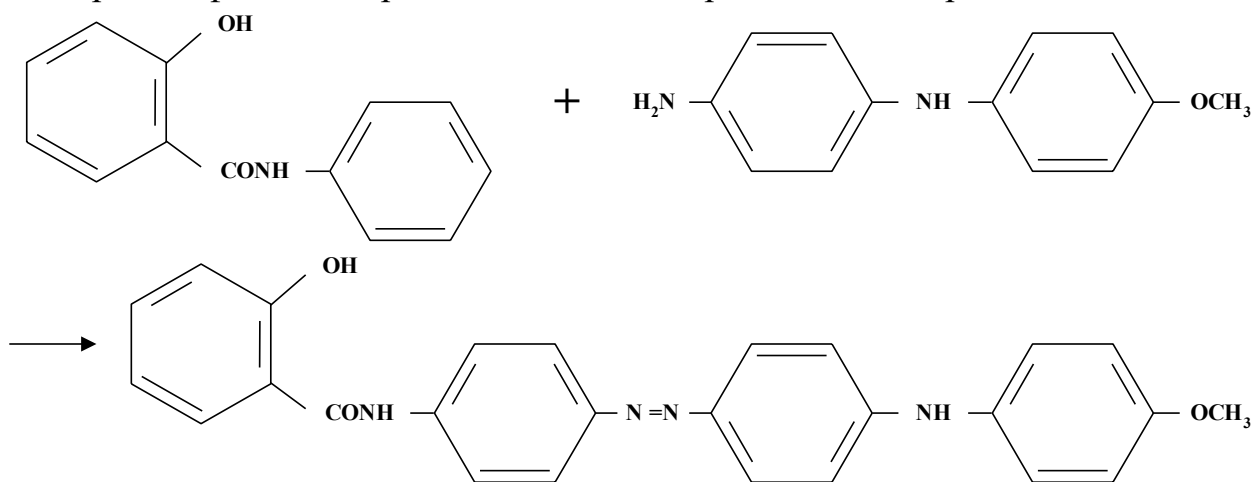


Фиг. 2.17. Металсъдържащи 1:2 багрила

1.7.2. Проявни багрила

Проявните багрила, наричани все още не съвсем правилно нафтолови (поради широкото приложение в миналото на β -нафтол), се образуват върху текстилния материал в резултат на реакция на купелуване между нафтол и азоамин. Получават се ярки и много устойчиви оцветявания. Най-често се използва т.нар. нафтол AS, който представлява анилид на о-окси нафтоената киселина.

Като азосъставлящи могат да се използват редица ароматни амини. Получаването на багрилото се осъществява като текстилният материал се напоява с разтвор на нафтол и се проявява в баня, съдържаща диазотиран амин.



Фиг.2.21.Примерна схема на купелуване.

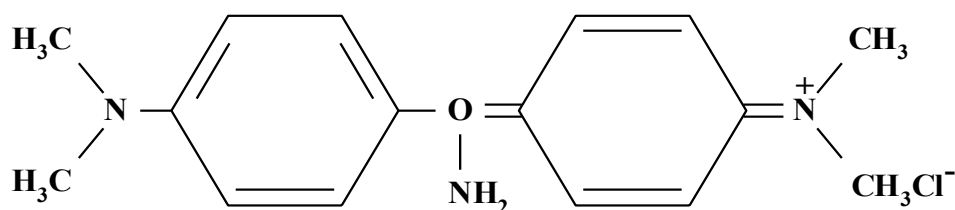
По своя строеж проявните багрила са типични азобагрила, които поради отсъствието на заместители, придаващи разтворимост, не могат да се използват за багрене от разтвор и затова се образуват директно върху текстилния материал. Неразтворимостта на тези багрила определя и високата им устойчивост на пране и други мокри обработки.

1.7.3. Арилметанови багрила

Арилметановите багрила могат да се разглеждат като производни на метана, в който два или три водородни атома са заместени с арилни производни, съответно ди- и триарилметанови багрила. Към тях се отнасят главно основни багрила, но има и важни за практиката кисели багрила. Отличават се с изключителна яркост на оцветяванията, но с ниски устойчивости. Намират приложение за багрене на полиакрилонитрилни влакна, с които те образуват здрави йонни връзки и с това се постига и необходимата устойчивост.

Диарилметанови багрила.

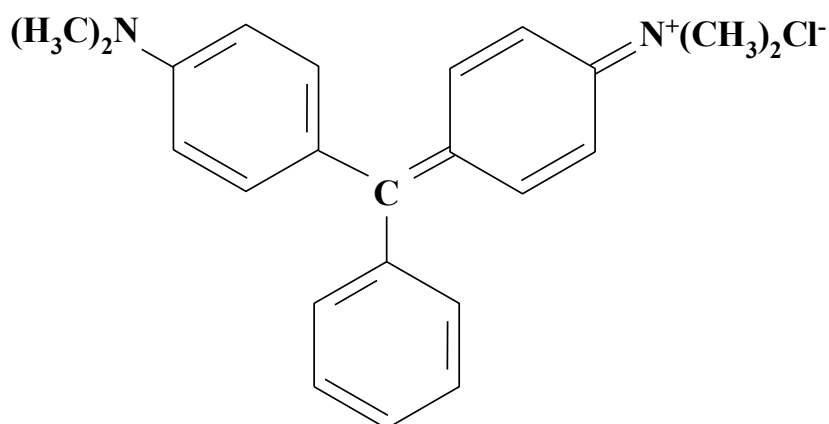
Въвеждането на два арилни остатъка в молекулата на метана повишава чувствително подвижността на водорода при централния въглероден атом. Най-устойчиви са багрилата при които водородът при централния въглероден атом е заместен с аминогрупа. Единственият представител на тези багрила, които има известно практическо значение е аурамин О (фиг.2.22.), основно багрило, което багри в хубав жълт цвят.



Фиг. 2.22. Аурамин О

Триарилметанови багрила.

Въвеждането на трети арилен радикал в молекулата на диарилметановите багрила е съпроводено с чувствително преместване на максимума на поглъщане в посока на по-големите дължини на вълната. Багрилата от тази група се разделят на три: съдържащи в молекулата си съответно две или три аминогрупи и такива съдържащи три хидрокси групи. Дисоциират се във водни разтвори и дават силно оцветени катиони. На тази основа те се причисляват към основните багрила. Например, известното багрило Малахитово зелено (фиг.2.23.).

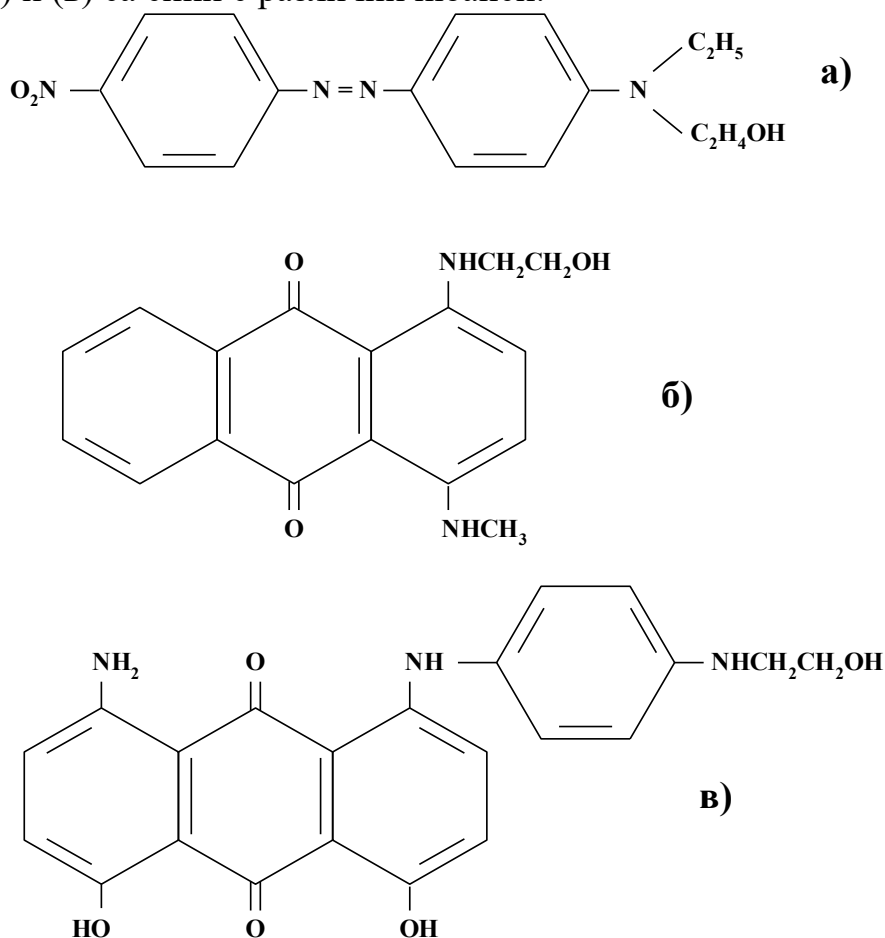


фиг.2.23. Малахитово зелено

1.7.4. Дисперсни багрила

Дисперсните багрила спадат към групата на водонеразтворимите багрила. Багрят от водни суспензии и намират приложение при оцветяването на полиестерни, полиамидни и ацетилцелулозни влакна.

По своя химичен състав те се делят на две големи групи: дисперсни азо-багрила и дисперсни антрахинонови багрила. Дисперсните багрила са сравнително прости по своя химичен състав, като молекулата най-често се усложнява с въвеждането на оксиалкилни групи, които спомагат за образуването на високодисперсни суспензии. На фиг. 2.24. са показани едно дисперсно азобагрило, съдържащо оксиалкилна група (а) и две дисперсни антрахинонови багрила, също съдържащи оксиалкилни групи (б) и (в). Багрилото (а) е червено, а багрилата (б) и (в) са сини с различни нюанси.



фиг. 2.24. Дисперсни багрила: а- азо; б-, в- антрахинонови

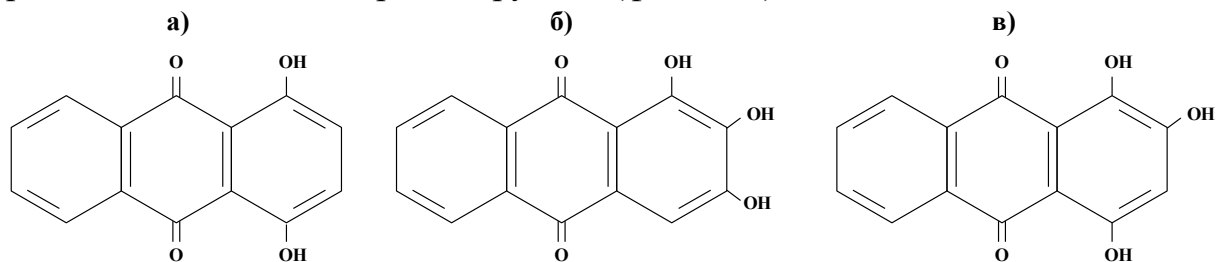
1.7.5. Антрахинонови багрила

Антрахинонът е основното ядро, което изгражда редица групи багрила: стипцовни, кисели и кюпни. Въвеждането на електронодонорни заместители в молекулата на антрахинона е свързано с удължаване или скъсяване на системата от спрегнати двойни връзки. Например, заместителите в α -положение (а) образуват по-дълги вериги от спрегнати двойни връзки в сравнение със заместителите в β -положение (б) и (в) (фиг.2.24.).

Оксиантрахинонови (стипцовни) багрила.

Багрилата от тази група нямат сродство към целулозните влакна и не

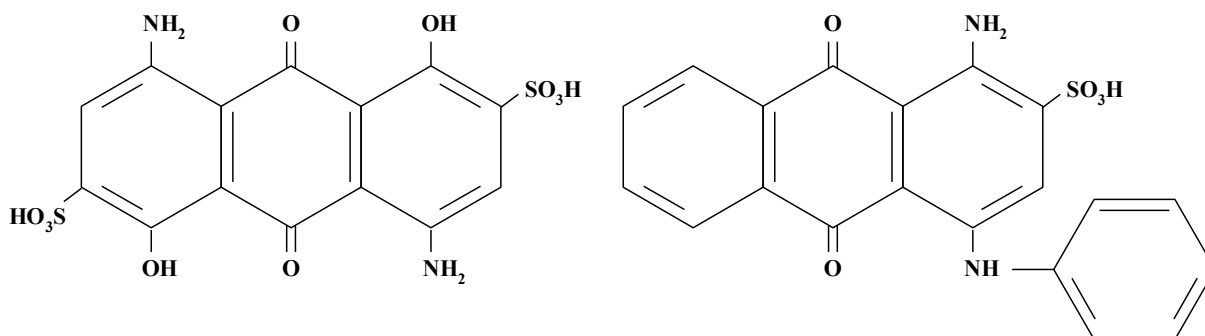
могат да се ползват непосредствено за багрене без предварителна обработка, която представлява пропиване на материала с метални соли (стипцоване). Тези багрила имат високи устойчивости и се отличават едно от друго главно по броя и разположението на хидрокси групите (фиг.2.25.).



Фиг.2.25.Оксиантрахинонови (стипцови) багрила:
(а) - хинизарин; (б) - антрагалол; (в) - пурпурин.

Кисели антрахинонови багрила.

Те съдържат сулфогрупи непосредствено в антрахиноновото ядро или в заместителите. Отличават се с голяма яркост и висока устойчивост на оцветяванията на светлина. Широко използвани са за багрене на вълна и естествена коприна, особено в чисти и ярки сини цветове (фиг.2.26.).



Фиг.2.26.Сини кисели антрахинонови багрила.

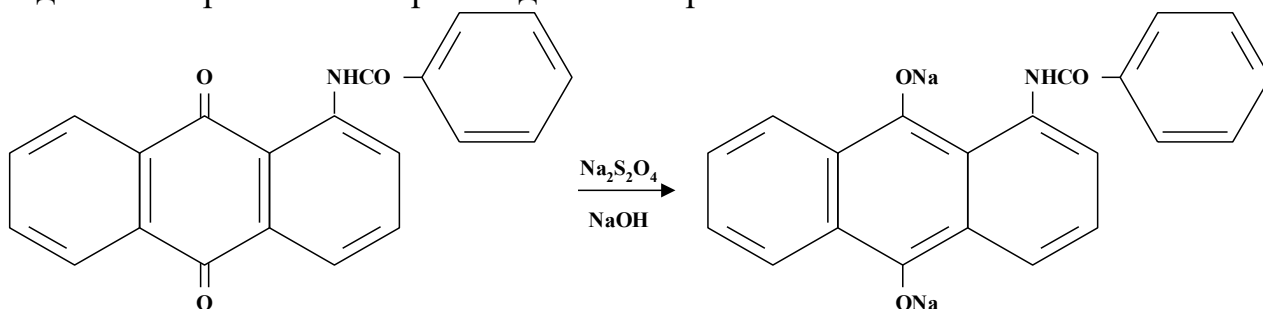
Особено важни за практиката са антрахиноновите кюпни багрила, които ще бъдат разгледани в следващата група.

1.7.6. Кюпни багрила

Кюпните багрила се използват предимно за багрене на целулозни влакна. Получените оцветявания са с много висока устойчивост на светлина и мокри обработки. Включват широка гама цветове от жълто до черно. Притежават и подчертана брилянтност и чистота на тона. Основният им недостатък е сравнително сложният начин на багрене и високата цена. Освен това някои жълти и оранжеви представители катализират фотохимичната деструкция на целулозата при облъчване със слънчева светлина.

Кюпните багрила са неразтворими и като такива не проявяват сродство към влакната. Сродство към целулозните влакна притежава разтворимата натриева сол на левкоформата на съответното багрило, която се получава при

редукция (най-често използвания редутор е натриевият хидросулфит) в алкална среда. След извличане окислението от въздушния кислород възстановява изходното неразтворимо багрило. Кюпните багрила са две групи: производни на антрахинона и производни на антрона.



Фиг.2.27.Получаване на натриевата сол на левкоформата.

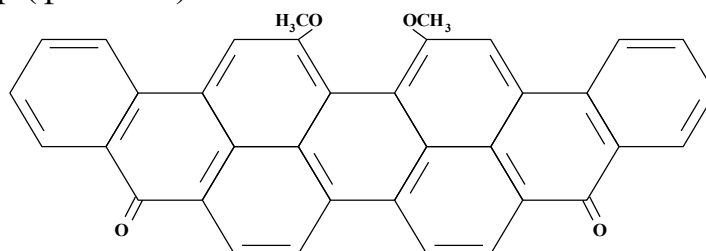
Антрахинонови кюпни багрила.

В тази група влизат голям брой производни на антрахинона, като важни са заместители, съдържащи ациламино група (NH-CO), която силно повишава сродството на левкоформата (фиг.2.27.) към целулозните влакна. Това се дължи на подходящото междуатомно разстояние в тази група, което позволява образуването на водородни връзки с хидроксидните групи на целулозата, които са главните сили на взаимодействие на тези багрила с целулозните влакна.

Повишаване на сродството може да се постигне и с увеличаване на размерите на молекулата, ако обаче това не нарушава плоскостния ѝ характер. При плоскостно построени молекули с големи размери се проявяват най-пълно силите на междумолекулното взаимодействие “багрило-целулоза”.

Кюпни багрила производни на антрона.

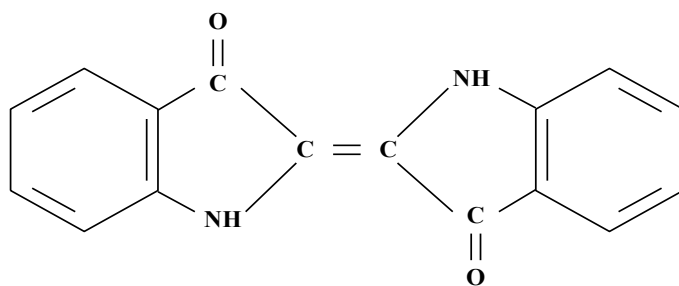
Това са багрила с много високи устойчивости на светлина и хубави зелени цветове, например (фиг.2.29.).



Фиг. 2.29. Пример за кюпно багрило

Индигоидни багрила.

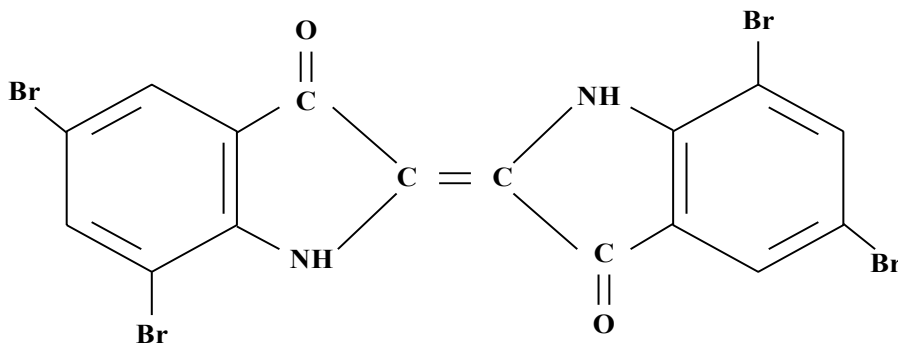
Индигоидните багрила са водонеразтворими и проявяват свойства на кюпни багрила. При редукция с хидросулфит в алкална среда преминават в разтворими във вода левкосъединения, които проявяват сродство към влакната с целулозен произход. След багрение, под влияние на кислорода на въздуха, левкоформата преминава в неразтворимо багрило. Най-популярното багрило от тази група е синьото индиго (фиг.2.30.).



Фиг. 2.30. Индиго

Индигоидните багрила се редуцират в по-слабо алкална среда в сравнение с кюпните, което дава възможност да бъдат използвани и за багрене на белтъчни влакна. Вкарването на халогенни атоми (най-често бром) подобрява значително яркостта на оцветяванията и устойчивостта на хлор.

Най-известен представител на халогенираните индигоидни багрила е тетрабромното производно (фиг.2.31.). Броминдиго багри в синьо-зелен цвят и има висока устойчивост на хлор, което е характерно за всички багрила, които съдържат халогенни заместители.



фиг.2.31. Броминдиго

1.7.7. Разтворими във вода форми на кюпните багрила

Разтворимите във вода форми представляват соли на сулфоестерите на левкосъединението на кюпното багрило, например натриева сол на сулфоестера на левкоиндиго. Известни са под различни названия: индигозол, кубозол, антразол, соледон и др. Устойчиви са при складиране, не се разрушават в неутрална, слабо кисела и слабо алкална среда. Проявяват сродство към целулозни и белтъчни влакна.

По начина на багрене се доближават до директните багрила. Багрят целулозните влакна в неутрална или слабо алкална среда, а белтъчните - в слабо кисела. Наличието на отрицателен заряд намалява сродството на тези багрила към целулозата, с което се благоприятства проникването им в масата на влакната и получаването на много равномерни оцветявания и по-добра устойчивост на триене в сравнение с изходните кюпни багрила. След багренето материалът се обработва с окислител, например натриев нитрит или ферихлорид. В резултат става разрушаване на естера и полученото левкосъединение се окислява до изходното кюпно багрило.

Багренето с разтворимите форми на кюпните багрила има много предимства:

- отпада необходимостта от редуция на кюпните багрила в силно алкална среда;
- могат да се прилагат и за багрене на белтъчни влакна;
- оцветяванията са много равномерни.

Основен недостатък е по-високата им цена.

1.7.8. Реактивни багрила

Както това личи и от наименованието реактивните багрила в процеса на багрене осъществяват химична връзка с текстилния материал, което определя висока устойчивост на мокри обработки, съчетано с получаването на ярки и чисти тонове в цялата гама от цветове на спектъра.

Реактивните багрила могат да се представят с общата формула: С-Б-РХ, където: Б е хромофорната система (багрило), придаваща цвета на багрилото; С - групата, придаваща разтворимост на багрилото във вода; РХ - реакционнспособната група, в която Х е атомът, който реагира с функционалните групи на влакната.

Хромофорната част представлява най-често кисело азо-, антрахиноново или фталоцианиново багрило. Групите, придаващи разтворимост са сулфо-, карбокси- или сулфоестерни, като необходимият им брой се определя от големината на багрилната молекула. В зависимост от реакционнспособната група, реактивните багрила се разделят на повече от десет подгрупи. По-разпространени са моно- и дихлортриазинови, винилсулфонови, хлорпиримидинови и др.

Реактивните багрила могат да се разделят на две групи в зависимост от механизма на реакцията с функционалните групи на влакната:

1. Реактивни багрила, реагиращи по механизма на нуклеофилното заместване. Тези багрила съдържат атом, който реагира с хидрокси групата на целулозата и в резултат се образува устойчива етерна връзка. Такива са халогентриазинови, халогенпиримидинови, халогенхиноксалинови и др.

2. Реактивни багрила, реагиращи по механизма на нуклеофилното присъединяване. Към тази група спадат багрила, които съдържат ненаситени винилни групи или такива групи се получават в условията на багрене. Такива са етилсулфонови, акриламидни, алкилсулфонови и др.

Реактивните багрила имат редица предимства, най-важните от които са високи устойчивости на мокри обработки, богата гама от ярки и чисти цветове, възможност за прилагане на високопроизводителни непрекъснати методи за багрене и др. Основният им недостатък е сравнително не високата устойчивост на светлина.

2. Текстилни спомагателни материали

Текстилните спомагателни материали са различни вещества, с помощта на които се улеснява протичането на облагородителните процеси при преработката на текстила. Към тях може да се причислят използваните киселини, основи и соли, но в по-тесен смисъл това са главно органични съединения със специфично действие. По-голямата част от тях, използвани при подготвителните процеси, багренето и печатането, са повърхностноактивни съединения, имащи

колоидхимични отнасяния. Други представляват разтвори или дисперсии на полимери и се използват за придаване на желани свойства на текстилните материали, като водоустойчивост, немачкаемост, негоримост и др.

Най-общо наименованието дисперсия се отнася до система, в която частиците на едно вещество са равномерно разпределени между частиците на друго вещество. Съвкупността на разпределените частици се означава като дисперсна фаза, а веществото в което са разпределени тези частици образува дисперсната среда. В зависимост от средния диаметър на разпределените частици дисперсните системи биват: молекулни (йонни), колоидни и грубодисперсни.

Молекулно или йонно дисперсните системи са в действителност истински или молекулни разтвори, което значи, че частиците на разпределеното вещество е с размерите на съответните молекули, респ. йони. Те са съставени от две или повече вещества и образуват хомогенен разтвор. В този смисъл всеки разтвор се състои от разтворител и разтворено вещество. За разтворител се приема този компонент, който не променя агрегатното си състояние, а при вещества с еднакво агрегатно състояние - този който е в по-голямо количество.

Колоидни системи или колоидни разтвори са тези, при които разпределените частици са с големина 0,01-1 nm.

В практиката обикновено като дисперсии се означават системите, при които големината на разпределените частици не надминава 1 nm. За текстилната практика значение имат главно полимерните дисперсии. Това са хетерогенни системи с външна фаза (дисперсна среда) вода, в която е диспергирана полимерната субстанция, представляваща вътрешната фаза. Точните дефиниции показват, че дисперсна система от течна дисперсна среда и течна диспергирана субстанция се означава като емулсия, а при диспергирането на твърди вещества в течности се получава суспензия. При много вещества, особено при полимерите, разграничаването на емулсия от суспензия не винаги е възможно, поради това, че консистенцията на високомолекулните съединения се изменя от сироповидна до твърдо състояние. По тази причина по-общото название дисперсия може да се отнесе и за двата случая. Полимерните дисперсии ще бъдат разгледани по-късно.

2.1. Повърхностни явления

При всички характерни дисперсни системи на границата между фазите се наблюдават т.нар. повърхностни явления.

С увеличаване на площта на фазовата граница (с увеличаване на степента на дисперсност) тези повърхностни явления стават все по-важни. При колоидните системи ролята на повърхностните явления е определяща.

В обема на всяка фаза в дисперсната система всички свойства са напълно еднакви. В различните фази, обаче тези свойства като правило са много различни - т.е. на фазовата граница всички свойства се променят скокообразно.

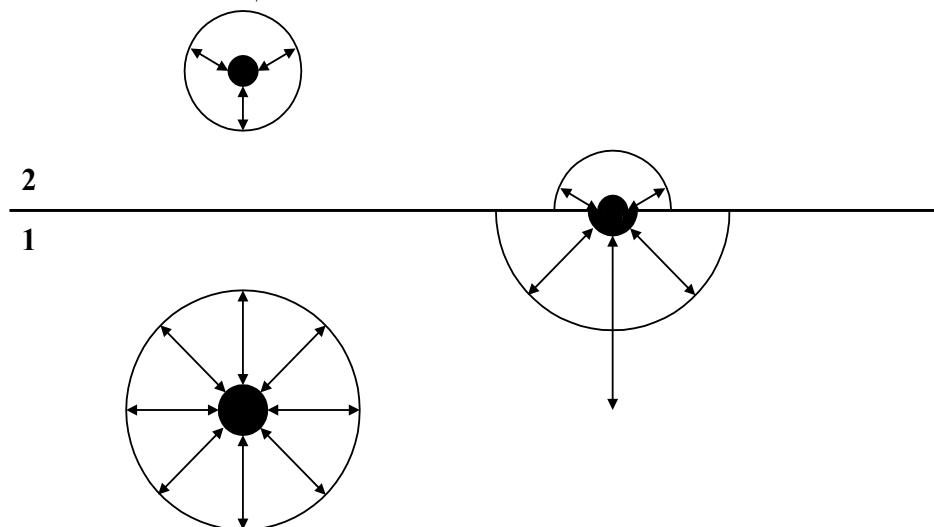
В обема на всяка от двете гранични фази междумолекулното взаимодействие е наситено. Силовите полета имат сферична симетрия. На фазовата граница върху дадена частица двете среди (фази) действат по различен начин, в зависимост от броя най-близки съседи и различните по вид и големина между-

молекулни сили. В резултат на фазовата граница се появява допълнителна некомпенсирана енергия, наречена повърхностна.

Повърхностното напрежение (σ) е обусловено от ненаситеното силово поле на фазовата граница и представлява следствие от повърхностната енергия. Следователно σ е силата, която действа тангенциално на повърхността, перпендикулярно на отсечка с дължина единица. Повърхностното напрежение се измерва в N/m или kJ/m². За различните течности, които се използват в текстилните технологии, повърхностното напрежение е различно. Така например, повърхностното напрежение на водата е 73-76 kJ/m², което е по-високо от това на всички течности с изключение на живака (436 kJ/m²). За сравнение стойностите на болшинството течности са около 30 kJ/m², за глицерина - 65 kJ/m², за амоняка - 42 kJ/m².

Повърхностното напрежение силно зависи от природата на съответните контактуващи фази. Най-общо може да се каже, че колкото по-големи са силите между частиците в по-кондензираната фаза, толкова по-голямо е σ на границата с по-малко кондензираната фаза.

Протичането на процесите в хетерогенни системи силно се влияе от стойността на повърхностното напрежение. Най-често σ се намалява чрез подходящо ориентиране на молекули в повърхностния слой и тяхната адсорбция. Веществата, чиито молекули могат да изпълняват такава функция, се наричат повърхностноактивни вещества.



Фиг. 2.34. Схема на силовите полета във фаза (1) и (2) и на фазовата граница

Към повърхностните явления, освен повърхностното напрежение, се отнасят и някои много важни понятия и явления.

Понятието кохезия (сцепление, слепване) се отнася за взаимното привличане между частиците в обема на всяка хомогенна фаза. Кохезията (W_k) е в пряка връзка с повърхностното напрежение: $W_k = 2\sigma$.

Адхезията, умокрянето, разливането и капилярността са свързани с взаимодействието между различни кондензирани фази.

Адхезия (прилепване) се нарича взаимодействието между две

кондензирани фази. Адхезията (W_a) води до намаляване на σ .

Уравнението за изчисляване работата на адхезията при равновесие е:

$$W_a = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{23}$$

където:

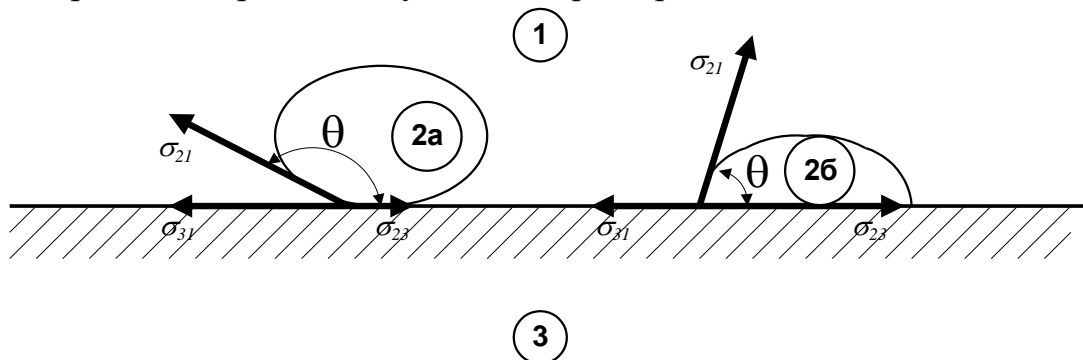
σ_{21} е повърхностното напрежение на границата между кондензираната фаза (2) и парите (1);

σ_{31} - повърхностното напрежение на границата между кондензираната фаза (3) и парите (1);

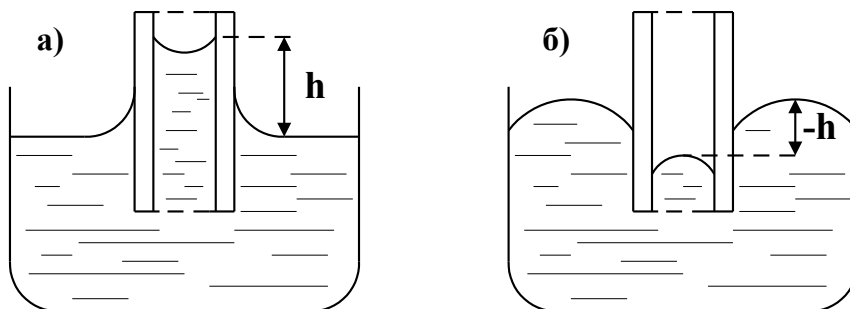
σ_{23} - повърхностното напрежение между кондензираната фаза (2) и кондензираната фаза (3).

Умокрянето е също спонтанно намаляване на σ при взаимодействието на три фази, които не е задължително да са кондензирани (например, “твърда-течна-газ”; “твърда-течна-течна” и др.). Умокрянето, при условие на равновесие, се определя от: $\sigma_{31} = \sigma_{23} + \sigma_{21} \cdot \cos \theta$.

Повърхностните напрежения σ_{31} и σ_{23} действат в равнината на твърдата повърхност, а повърхностното напрежение σ_{21} е допирателна към повърхността на капката и сключва с тази равнина ъгъла θ . Този ъгъл се нарича ъгъл на умокряне (контактен ъгъл). Ако σ_{23} е по-голямо от σ_{31} , ъгълът θ е остър и течната фаза се разлива върху твърдата и я мокри, ако σ_{23} е по-малко - ъгълът θ е туп и повърхността на твърдата фаза не се мокри. На фиг.2.35. са показани варианти на умокряне и неумокряне. Абсолютно или пълно умокряне се получава при ъгъл θ равен на нула и се нарича разливане.



Фиг.2.35. Вид на капка течност (2а) и (2б) съответно върху олиофилна и хидрофилна повърхност.



Фиг.2.36. Капилярност при умокряне (а) и при неумокряне (б).

Понятието капилярност се наблюдава в съдове, съдържащи течност, за които разстоянието между стените е съизмеримо с радиуса на кривината на течната повърхност (фиг.2.36.). Капилярността е пряко свързана с умокрянето и има значение при проникването на багрилните и другите разтвори в порите на текстилните материали.

Явленията кохезия, адхезия, умокряне, разливане и капилярност, обобщаващо наричани повърхностни явления, са от съществено значение във всички области на химичните технологии на текстилните материали, поради факта, че текстилните продукти и обработващите ги разтвори винаги са в различни агрегатни състояния.

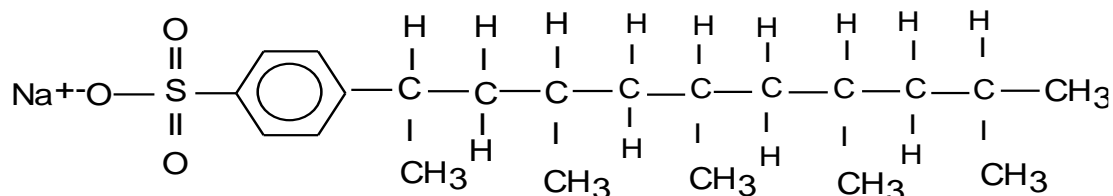
2.2. Повърхностноактивни вещества

Повърхностноактивните вещества, поради особения характер на молекулите си, се разпределят по такъв начин в даден разтворител, че тяхната концентрация на граничната повърхност е по-висока, отколкото във вътрешността. Вследствие на това повърхностното напрежение се намалява. Като се има предвид много високото повърхностно напрежение на водата, неговото намаляване при провеждането на химичните процеси при преработката на текстилните материали има много важно значение. Това определя и ролята на повърхностноактивните вещества при облагородяването на текстила.

За текстилната практика значение има класификацията на повърхностноактивните вещества по техния йонен характер:

1. Аниоактивни повърхностноактивни вещества.

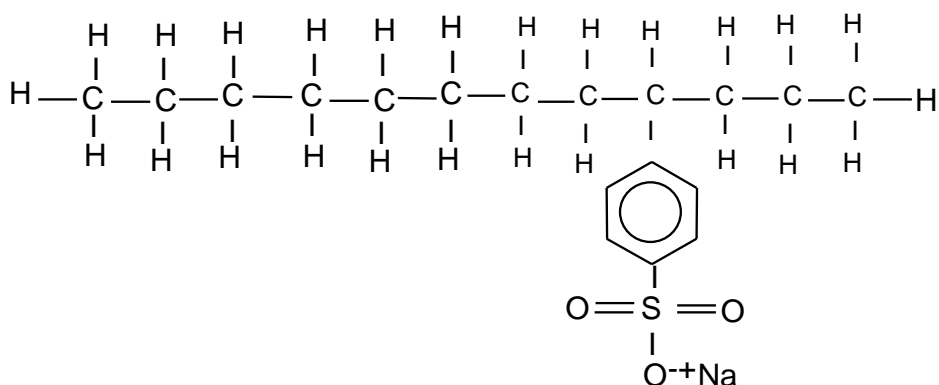
Основни типове: натриев сапун, алкилсулфати: първичен и вторичен, натриев алкилсулфонат, натриев алкиларил сулфонат.



Фиг.2.37.Алкилбензен сулфонат.

Аниоактивните повърхностноактивни вещества се характеризират с дълга въглеродородна верига с една или няколко функционални групи, които във воден разтвор се йонизират. В резултат на йонизацията се образува отрицателен органичен йон и най-често - натриев катион, т.е. активната част на молекулата представлява анион. Най-широко използвани са алкилбензен сулфонатите (АБС или ABS), респ. натриевите им соли (фиг.2.37.).

В този вид АБС са трудно биологично разградими и се явяват съществен замърсител на битовите и индустриалните води. В последно време се използват лесно разграждащите се във водата изомери на АБС, а именно т.нар. ЛАС-киселина (LAS) - линеарен α -бензенсулфонат (фиг.2.38.).



фиг.2.38. LAS-киселина

LAS-киселината е много по-бързо биологично разграждаща се, тъй като алкилния остатък не е в края на алкилната верига.

2.Катионактивни повърхностноактивни вещества.

Основни типове: четвъртична (кватернерна) амониева сол; четвъртична пиридинова сол. За разлика от съединенията от първата група тук активната част на молекулата е катион.

3.Нейногенни повърхностноактивни вещества.

Основни типове: полиетиленгликолов етер, алкилфенол-полиетиленгликолов етер и др. Във воден разтвор не се йонизират. Получават се при кондензация на етиленов или пропиленов оксид с висши мастни киселини, алкохоли и др.

4.Амфотерни повърхностноактивни вещества.

Това са съединения, които съобразно условията проявяват анионен или катионен характер. Общо взето по начина на дисоциацията си те се отнасят като типично амфотерни съединения. В практиката повърхностноактивните вещества се разделят в зависимост от предназначението си на: перилноактивни, емулгатори, диспергатори, мокрители, пенообразуватели, изравнители при текстилното багрене и печатане и др. Разбира се, във всички случаи се държи сметка за йонния характер. Действието на различните спомагателни материали ще бъде разгледано при съответните технологични процеси.

ГЛАВА 3. ПОДГОТОВКА НА ТЕКСТИЛНИТЕ МАТЕРИАЛИ

Текстилните материали, независимо от техния произход, не могат да се подлагат на багрене, печатане или заключителна обработка преди от тях да са отстранени съпътстващите ги вещества или препариращи средства. По тази причина предварителната подготовка е абсолютно необходима и включва поредица от операции, които имат за задача да осигурят правилното проникване на разтворите, съдържащи багрила или други съставки и по този начин да облекчат протичането на сложните физикохимични, химични или чисто физични процеси по време на следващите облагородителни преработки. Прилагането на съответната технология, както и изборът на технологичните условия и спомагателни средства, зависи от вида на материала, степента на замърсеност, химичната природа и количество на съпътстващите вещества. Ето защо материалите, изградени от различни текстилни влакна, се подлагат на съществено различаващи се технологични процеси. Целта е получаване на необходимите качества, които осигуряват правилното протичане на багренето, печатането и специалното облагородяване, при запазване на химичните и механичните свойства на влакната.

1. Предварителна подготовка на текстил от растителни влакна

Както вече бе отбелязано растителните влакна съдържат освен целулоза и голям брой естествени съпътници на целулозата, като въскоподобни, азотсъдържащи, пектинови, оцветени, минерални и др. вещества, които влошават външния вид на изделията, придават им твърдост и хидрофобност и с това силно възпрепятстват нормалното протичане на облагородителните процеси. Различията, които съществуват в морфологията на влакната, в химичните отношения и количеството на съпътстващите вещества при памука и ликовите влакна, налагат използването на съществено различаващи се технологични параметри, което определя и необходимостта от разделното им разглеждане.

1.1. Подготовка на памучен текстил.

Естествените примеси, характерни за всички видове и сортове памук, са включени в основната целулозна маса и силно затрудняват омокрянето на влакната и с това пречат за осъществяване на нормално проникване на багрилата и облагородителните средства. С други думи основното предназначение на предварителната подготовка на памучните изделия е подобряване на хидрофилността, но заедно с това не трябва да се пренебрегва и отстраняването на оцветяващите влакната естествени пигменти, с което силно се подобрява белотата на материала, свежестта и яркостта на получените по-късно оцветявания.

Освен естествените съпътници суровите памучни платове съдържат и скробни вещества, които почти задължително се нанасят върху тъкачните

основи. Скробните вещества са различни - от трудно разтворимо нишесте до модифицирани водоразтворими продукти. Те също така влошават капилярността на влакната и отстраняването им се явява една от най-важните операции при подготовката на памучния текстил.

Предварителната обработка на памучните текстилни материали се прилага най-често на платове и по-рядко - на прежди (използвани за получаването на пъстротъкани тъкани). Тя включва следните технологични операции: преглеждане и почистване на платовете, пърлене, обезскробване, изваряване, избелване и евентуално мерсеризация.

Преглеждането и почистването на платовете е задължителна операция и се извършва ръчно или в последно време - на механизирани прегледни маси и има за задача да констатира и по възможност да отстрани допуснати грешки в предишните механични процеси.

Пърленето се прави за да се отстранят незапредени краища от влакнцата на памучната прежда. Осъществява се при бързо преминаване на платовете или преждите през пламък на специални пърлачни машини. Последните са различни конструкции. По-разпространени са машините с газови горелки, но могат да се използват и такива с нагрети плочи.

1.1.1. Обезскробване

Обезскробването има за цел отстраняването на скробните вещества, нанесени върху основата преди изтъкването на платовете. Като скробни вещества могат да се използват разтворими (карбоксиметилцелулоза - КМЦ, карбоксиетилнишесте - КЕН, поливинилалкохол - ПВА и др.) и неразтворими продукти (най-често нишесте).

В първия случай процесът на обезскробване се свежда до изпиране на материала в слабо алкална среда с помощта на подходящо перилно средство.

Ако скробването е извършено с нишесте или други подобни продукти обезскробването трябва да доведе до разграждане на скробното вещество, продуктите от което по-нататък лесно се отстраняват при изплакване. Процесът на разграждане на най-често използваното нишесте може да се осъществи с помощта на химични реагенти (киселини, основи или окислители) и ензими.

И в двата случая разграждането на нишестето е хидролизен процес и протича по следната обща схема до получаването на разтворимата във вода глюкоза.

Химичното обезскробване е съпроводено винаги с частично окисление на целулозата и в резултат на това - с намаление на здравината на платовете. Наред с това то трудно се поддава на контрол и обикновено изисква по-продължително третиране.

Обезскробване с киселина.

Суровият памучен плат се третира с разтвор на сярна киселина (4-6 g/l) при температура 70°C в продължение на 20-30 min, след което се изплаква със студена вода до неутрална реакция.

Обезскробване с основа.

Суровият памучен плат се третира с разтвор на натриева основа (3-5 g/l)

при температура 80°C в продължение на 60 min, след което се изпира с топла и студена вода до неутрална реакция.

Обезскробване с окислител.

Суровият памучен плат се обработва 30 min при стайна температура с разтвор на натриев хипохлорит (0,5-1,0 g/l активен хлор) и се промива обилно със студена вода.

Обезскробване с ензими.

Обезскробването с помощта на ензимни препарати е предпочитаният метод в модерното производство. То дава възможност за пълно отстраняване на нишестето при съкратено време на обработка, използване на полупоточни и непрекъснати методи и запазване на механичните показатели на материала, вследствие на отсъствието на нежеланото окисление на целулозата. Употребяваните ензими имат избирателно действие, като разграждат само нишестето и не предизвикват никакви промени в памучните влакна. Ензимите се класифицират в различни групи според произхода си или продуктите до които разграждат нишестето. Според произхода си те биват растителни, животински или бактериални, а според втория показател - декстриногенни или α -амилазни и захарогенни или α -амилазни. Представяват сложни белтъчни субстанции, които играят особено важна роля в жизнените процеси и обмяната на веществата. Наричат ги още биологични катализатори. Намерили са приложение в различни технологични процеси, които са свързани с промени в органичните вещества.

При обезскробването най-широко приложение имат малцовите, панкреатичните и бактериалните ензими. Малцовите се получават от ечемичен слад и обикновено се наричат малцови диастази. Панкреатичните ензими се получават от панкреатичната жлеза на домашни животни, докато бактериалните са продукт на съответни щамове бактерии.

Най-новите продукти са от термостабилна амилаза, което дава възможност за осъществяване на обезскробването при по-висока температура (100-110°C), намалявайки продължителността на обработката до няколко минути.

Обезскробването, най-често се извършва като платовете се напояват с разтвора на обезскробващо средство с необходимата концентрация и подходящи рН и температура, нареждат се плътно в специални стелажни басейни, където отлежават необходимото време. Последното се определя от вида на използвания ензимен препарат, масата и структурата на платовете. Модерните методи за обезскробване използват т.нар. джибокси, в които платовете, след напояването, се движат непрекъснато и престояват необходимото време. Термостабилните ензими позволяват използването на запарни камери, в които при температура около 100°C хидролизата на нишестето е много бърза и процесът на обезскробване завършва за 2-3 min. След разграждането на нишестето платовете се подлагат на щателно изпиране, което има за цел да отстрани получените разтворими продукти. За ускоряване на този процес, особено при поточните методи, се препоръчва затопляне на водата и добавка на спомагателни средства.

1.1.2. Изваряване

Изваряването на памучните материали е много важен подготвителен процес. По време на изваряването се отстраняват по-голямата част от восъкообразните, напълно - азотсъдържащите и пектиновите вещества, както и остатъците от скроб, които не са отстранени изцяло при обезскробването и други примеси в суровите памучни влакна. С това се постига висока и термично устойчива капилярност. За постигането на тези цели процесът се провежда при висока температура в алкална среда. При тези условия протичат сложни физикохимични процеси, свързани със силно набъбване на целулозата, абсорбция на натриевата основа, хидролиз на азотсъдържащите и пектиновите вещества, осапунване на свободните висши мастни киселини, както и диспергиране и емулгиране на восъците и неразтворимите висши мастни алкохоли, въглеродороди и мазнини. За постигането на висок ефект на отстраняване на съпътстващите вещества, употребяваните разтвори, освен натриева основа, съдържат и други добавки, като редуктори, мокрители и емулгатори, натриеви силикати и комплексообразователи.

Целулозата, изграждаща памучните влакна, е силно чувствителна в алкална среда при висока температура на действието на въздушния кислород. Ето защо изваряването трябва да се провежда в затворени съдове с ограничен достъп на въздух и към употребяваните разтвори да се добавят редуктори, с което се блокира наличния кислород, останал между гънките на платовете при подреждането им в автоклавите и с това се предотвратява образуването на оксидирана целулоза. Най-често употребяваният редуктор е натриевият бисулфит (NaHSO_3) в концентрация 5-7 g/l. Предпазното му действие се дължи на взаимодействието му с кислорода.

Заедно с това натриевият бисулфит подпомага и отделянето на лигнина, което особено ясно се вижда при изваряването на ликовите влакна.

За ускоряване на изваряването е необходимо да се намали повърхностното напрежение на границата “текстилно влакно-разтвор”. Това става с помощта на повърхностноактивни вещества, които се добавят към разтвора. Ролята на тези продукти е особено важна, като се има предвид, че те притежават емулгиращо и умокрящо действие и с това спомагат за по-пълното отстраняване на неразтворимите съпътници на целулозата, присъстващи в суровото памучно влакно. Използват се анионни и нейонгенни продукти, които са устойчиви и ефективни в алкална среда.

Добавката на силикати, най-често натриев метасиликат или водно стъкло в концентрация 2-5 g/l, се прави за да се предотврати отлагането на разпадните продукти върху влакната и образуването на ръждиви петна от съдържащите се във водата железни соли. Наличието на водно стъкло в разтворите за изваряване чувствително повишава белотата на изварените тъкани.

При работа с твърда вода е задължителна добавката на комплексообразовател. Най-често като такъв в текстилната промишленост се използва натриевият хексаметафосфат, който образува разтворими комплекси с калциевите и магнезиевите соли и с това облекчава протичането на процеса на изваряване без отлагане на неразтворими калциеви соли върху платовете. Употребява се в кон-

центрация 2-3 g/l.

Изваряването се извършва обикновено в затворени съдове под налягане, което позволява температурата да се повиши над 100°C. Употребява се натриева основа в концентрация 3-4% спрямо масата на плата в зависимост от неговата плътност и от качеството на памука. Това отговаря на 10-16 g/l натриева основа при съотношение на масата на материала към масата на течността 1:3 или 1:4. Това съотношение е прието да се нарича модул на ваната (банята). В процеса на изваряване се изразходват около 2,5%, спрямо масата на плата, натриева основа, а излишъкът до 4% се абсорбира от целулозата, в резултат на което настъпват и известни промени в структурата на влакната. Продължителността на обработката на предварително обезскробен плат в затворени съоръжения е 4-6 h, при налягане 0,2-0,3 MPa и температура 120-130°C. След изваряването платовете се изпират с топла и студена вода първоначално в автоклава, а след това в перална машина. Изпирането отстранява излишъка на алкална луга и продуктите от разпада на съпътстващите вещества. Възможна е и обработка с разредени киселини, сярна или солна, за пълно отстраняване на основата и другите примеси. След това е необходимо щателно изпиране със студена вода до неутрална реакция.

Най-широко разпространено е изваряването в автоклави, по-често вертикални, които обикновено се зареждат с 1500-4000 kg плат. Този начин на изваряване има сериозни недостатъци, най-съществените от които е ниската производителност. По тази причина съвременните предприятия използват много по-ефективните, много големи по обем джибоксии, в които процесът протича без прекъсване с по-високи концентрации на натриева основа и с добавки от спомагателни средства. Този начин на работа дава редица предимства, като по-малка производствена площ, намален разход на пара и електрическа енергия и др. Времетраенето на процеса рязко се съкращава и може да се сведе до около 10-23 min.

При изваряването памучните тъкани губят 4-8% от масата си, в зависимост от приложените методи на изваряване и от съдържанието на естествени и изкуствени примеси в материала. Процесът на изваряване отстранява около 60% от восъкоподобните вещества. Остатъкът от 40% се задържа от влакната и не влияе неблагоприятно на следващите операции на облагородяването. Напротив пълното отстраняване на восъците води до влошаване на опипа и механичните показатели на влакната, те стават по-твърди и по-малко еластични.

Качеството на изваряването се контролира чрез определяне на: капилярност; белота; загуба в маса; степен на окисление на целулозата (качествено и количествено определяне на окси- и хидроцелулоза); механични показатели (здравина, разтегливост, изтриваемост и др.).

Грешките, които се допускат по време на изваряването, са свързани най-често с недобро поддръждане на платовете или недостиг на натриева основа, което води и до неизварени места с жълтеникав цвят и ниска капилярност, а също така и силно повреждане на целулозата в отделни участъци на платовете. При непочистени и неподдръжани автоклави се получават ръждиви петна, а при много твърда вода и т.нар. варови петна от неразтворими калциеви и магнезиеви соли.

1.1.3. Избелване

По време на изваряването се отстраняват по-голямата част от съпътстващите вещества и платовете придобиват по-висока хидрофилност, която осигурява и възможността за провеждане на следващите облагородителни процеси. Изваряването, обаче не е в състояние да отстрани естествените пигменти, съдържащи се в суровото памучно влакно, на които се дължи и неприятния жълтеникаво-кремав оттенък на платовете, преждите или трикотажа, изработени от памук. Наличието на природни пигменти, а също така и на малки количества оцветени разпадни продукти, адсорбирани на повърхността на влакната след изваряването, не само влошава външния вид на материала, но и възпрепятства получаването на чисти и ярки оцветявания по време на багрено и печатане. Ето защо след изваряването е необходимо провеждането на избелване, което премахва естествените пигменти и други остатъци, които влошават външния вид на памучните текстилни изделия. Наред с по-високата степен на белизата избелването води и до по-добра и равномерна хидрофилност, което е важно условие за нормален багрилен процес и особено за получаването на качествено напечатани платове. Докато за голяма част от памучните изделия избелването е подготвителен процес за около 40% от тях, които се използват в бяло, това е обработката до голяма степен обуславяща потребителските им качества.

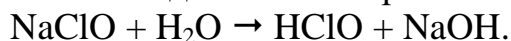
Избелването е химичен процес, при който с помощта на различни реагенти се постига пълното разрушаване на пигментите и превръщането им в безцветни разтворими съединения, които лесно се отстраняват при изпиране. Използваните реагенти са различни окислителни или редуктори, които се употребяват самостоятелно или в по-редки случаи - последователно в т.нар. комбинирано избелване. По-често в практиката се прилага избелването с окислителни. Значение за избелването на памучните изделия имат следните окислителни: натриев хипохлорит (NaClO), натриев хлорит (NaOCl_2), водороден пероксид (H_2O_2) и отчасти пероцетна киселина (H_3CCOOOH).

Избелване с натриев хипохлорит (NaOCl).

Техническият натриев хипохлорит представлява жълто-зелена течност със съдържание на 9-15% активен хлор. Получава се при електролиза на разреден разтвор на натриев хлорид или при пропускане на газообразен хлор през разтвор на натриева основа:



Избелващото действие на натриевия хипохлорит се дължи на хидролизното му разпадане, при което се отделя хипохлориста киселина:



Хипохлористата киселина във воден разтвор е неустойчива и в зависимост от рН претърпява следните промени:

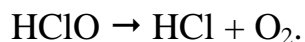
- при рН 2 се разпада с отделяне на хлор:
$$\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O};$$
- при рН 7-8 свободната хипохлориста киселина се разлага с отделяне на двухлорен оксид:



- при $\text{pH} > 9$ в разтвора преобладава свободната хипохлориста киселина, която се дисоциира по схемата:



Избелването с натриев хипохлорит протича по различна схема в зависимост от pH на средата, като във всички случаи активният хлор преобладава. Получената хипохлористата киселина е силен окислител и нейното избелващо действие се дължи на отделения кислород, който разрушава естествените пигменти:



Съвременните схващания не потвърждават тези представи, тъй като разпадането на хипохлористата киселина с отделяне на кислород протича най-интензивно в кисела среда и то в присъствие на катализатори, докато избелването по правило се извършва в алкална среда (pH 8,5-10,5), в която 90% от активния хлор се намира под формата на хипохлоритни аниони. На тях се приписва основната роля в процеса на избелването:



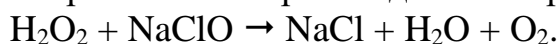
Скоростта на деструкция на целулозните материали е минимална в силно кисели и в силно алкални среди, а скоростта на избелване е максимална в силно кисела среда. Логично би било избелването да се извършва в кисела среда, но тогава се отделя голямо количество хлор. По тази причина се избира цитираната по-горе компромисна стойност на pH .

В практиката за мярка на окислителното действие на натриевия хипохлорит се приема количеството на елементарния хлор (т.нар. “активен хлор”), който се отделя при подкисляване на разтвора. Количественото определяне на съдържанието на “активен хлор” винаги предхожда използването на натриевия хипохлорит при избелването на памучните материали.

В зависимост от начина на работа, вида на материала и неговото предназначение, количеството на активния хлор в избелващия разтвор се колебае в границите 0,5-3,0 g/l. След избелването материалът трябва да се изплакне добре, за да се отстранят остатъците от разградените пигменти и другите съпътстващи вещества, както и нереагиралия хипохлорит. Пълното отстраняване на хипохлорита е изключително важно, тъй като остатъци от него предизвикват забележима окислителна деструкция на целулозата, което се отразява неблагоприятно на механичните показатели на влакната. Процесът на окислителна деструкция се интензифицира в следващите облагородителни операции, които се извършват при повишена температура.

Отстраняването на натриевия хипохлорит може да стане по няколко начина: чрез третиране с киселина, с използването на редуктори или на окислители. Третирането с киселини отстранява остатъците от хипохлорит.

Водородният пероксид, който е добър антихлориращ агент, има и преимущество да разрушава напълно и наличните хлорамини. Последните се образуват при взаимодействието на отделения хлор с остатъци от азотсъдържащи съединения върху памучните влакна. Способността на водородния пероксид да отстранява остатъчния натриев хипохлорит се дължи на реакцията:

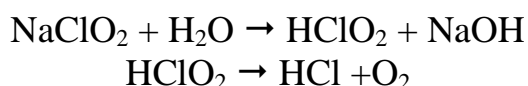


По-рядко се прилага антихлориране с помощта на редуктори, например натриев тиосулфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), натриев бисулфит (NaHSO_3) и др.

Технологично избелването с натриев хипохлорит се извършва чрез периодични или непрекъснати методи, като обикновено се използват открити съдове, в които напоените с разтвор на натриев хипохлорит платове, преди или трикотажни изделия престояват около 2 h при стайна температура и рН 10-10,5. Следва обилно изпиране със студена вода и антихлориране.

Избелването с натриев хипохлорит е евтино и ефикасно, но в последно време неговото приложение силно се ограничи в резултат на изключително строгите изисквания по отношение на наличието на свободен хлор в изделията, работните помещения и отпадъчните води, които се регламентират в Директивите за опазване на околната среда и здравето на населението. В някои страни вече съществуват законодателни ограничения за използването на продукти, отделящи хлор във всички индустриални отрасли в т.ч. за избелване на текстил и хартия.

Избелване с натриев хлорит (NaClO_2). Натриевият хлорит, т.е. натриевата сол на хлористата киселина (HClO_2), представлява бял прах лесно разтворим във вода. Във воден разтвор има алкална реакция и силно окислителна способност:



В текстилната практика избелването с натриев хлорит се провежда в кисела среда рН 3,5, температура 70-90°C в присъствие на активатори, които създават и поддържат необходимото рН на средата. Като активатори се използват органични (оцетна, мравчена и др.) и неорганични киселини (фосфорна, сярна и др.), соли на фосфорната киселина и някои естери на органични киселини (етиллактат, етилтартарат и др.). Количеството на натриевия хлорит в избелващите разтвори варира в границите 0,25-1,2 g/l. След избелването следва пране с гореща и студена вода.

Главното предимство на избелването с натриев хлорит е получаването на висока и термично устойчива белота при отсъствие на деструкция на целулозата и запазване на механичните показатели на влакната. Освен това на лице е възможност за рязко съкращаване на технологичния процес, тъй като натриевият хлорит действа обезскробващо, превръща естествените спътници на целулозата в лесно отстраними продукти и с това дава възможност за отпадане на алкалната изварка.

Съществуват, обаче и съществени недостатъци, които силно ограничават употребата на натриевия хлорит в текстилната практика. Най-важният недостатък е отделянето на силно отровния хлорен диоксид, което става в кисела среда (под рН 5), съгласно реакцията:



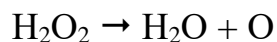
Към този основен недостатък трябва да се прибавят още силно корозионното му действие, налагащо употребата на съдове от легирани стомани и сравнително високата му цена.

Избелване с водороден пероксид.

Избелването с водороден пероксид намира все по-широко приложение главно за сметка на използването на отделящи хлор окислителни. То осигурява висока и термично устойчива белина при по-ниска деструкция на целулозата и най-важното - процесът не е съпроводен с отделянето на вредни вещества. Използването на водороден пероксид дава възможност за съществено съкращаване на времето на обработка и прилагането на най-модерни високопроизводителни методи и съоръжения. Избелващото действие на пероксида се дължи на йонизацията му, водеща до получаването на перхидрокси йон:



В алкална среда в избелващия разтвор нараства съдържанието на перхидрокси йони, което дава основание да се счита, че избелващото действие в алкална среда се дължи на перхидрокси аниона. При избелването, наред с посоченото по-горе некаталитично разлагане на водородния пероксид, протича и каталитично разлагане с отделяне на атомен кислород:



Каталитичното разлагане на водородния пероксид, под въздействие на катализатори като желязо, мед, техни соли и др., съпроводено с бурно отделяне на кислород, може да доведе до значителна деструкция на целулозата и намаляване на здравината на влакната.

За да се намали каталитичното отделяне на кислорода и бързото изчерпване на водородния пероксид е необходимо да се работи с вода свободна от метали и метални йони и с добавки на стабилизатори.

Най-често използваните стабилизатори са водно стъкло, натриев метасиликат, фосфорни соли, натриев хексаметафосфат, калциеви и магнезиеви соли на органични киселини и др. Стабилизаторите дезактивират каталитичното действие на наличните примеси и по този начин регулират отделянето на кислорода.

В последно време се предлагат и органични стабилизатори, употребата на които в голяма степен запазва памучните изделия от повреждане по време на избелването. Това важи особено за методите на избелване, провеждани при висока температура. В този случай класическият стабилизатор - водното стъкло се явява неподходящ, поради опасност от отлагане на силициева киселина, която много трудно се отстранява от материала. Водно стъкло се употребява все още широко при избелване по класическите периодични методи. Неговото действие е многостранно. С добавката му се осигурява равномерно отделяне и следователно пълно използване на кислорода и подържането на необходимата стойност на рН. Не трябва да се пренебрегва и ниската му цена. По тази причина често се прибегва до комбинирано използване на водно стъкло и органични стабилизатори.

Избелването с водороден пероксид може да се проведе по периодичен и непрекъснат начин. Концентрацията на пероксида е обикновено 3-5 g/l 100% продукт, а на водното стъкло 8-10 g/l. Необходимото рН се постига с натриева основа. Продължителността на избелването в периодичните методи е 45-60 min при 95-100°C, а при поточните е в зависимост от използваното съоръжение и

температурата. Например, при запарно алкално-пероксидния метод, запарването е продължително и може да достигне 60-90 min при температура 102-103°C. След избелването материалът се изпира с топла и студена вода и се суши.

Приложение има и комбинираното хипохлорит-пероксидно избелване. При този метод се съчетава икономичността и простота на избелването с натриев хипохлорит с високата степен на белота получавана от водородния пероксид. Избелването се извършва последователно, най-напред с намалена концентрация на хипохлорит и след това със също по-ниска концентрация на водороден пероксид.

Избелване с пероцетна киселина.

Пероцетната киселина (H₃CCOOOH) може да се използва за избелване на материали от природни и химични влакна и техни смеси. Пероцетната киселина има неприятна миризма, лесно се възпламенява в контакт с метали, поради което нейното транспортиране е много трудно и опасно. По тази причина тя се получава директно в избелващите разтвори от оцетен анхидрид и водороден пероксид по схемата:



В същност се извършва киселинно-пероксидно или пероцетно избелване, в което водородният пероксид е преносител на кислорода. По резултатите, които се получават, методът стои между пероксидното и хипохлоритното избелване. Получава се висока степен на белота, добра капилярност, мек опип, малка загуба на маса, респ. на здравина. Избелването с пероцетна киселина е особено подходящо за пъстротъкани платове, за които запазването на устойчивостта и свежестта на оцветяванията е от особено значение. Разходът на водороден пероксид по този метод спада до 0,4% от масата на материала, докато при другите методи е около 1,2%. Особено важно предимство е получаването на съвършено чист плат, без каквито и да е утайки и отлагания по машините. Избелването с пероцетна киселина се извършва в кисела среда при рН 4-5 и температура 80-90°C.

Оптично избелване.

Избелването на текстилните материали с химични средства обикновено е съпроводено с повреждане на влакната и съответно намаляване на механичните им показатели. Дори и да не се държи сметка за промените в здравината, само по химичен път не е възможно да се получи блестящо бяло. И най-добре и пълно избелените материали, в сравнение с неутрално бялото на еталона от бариев сулфат, имат забележим жълтеникав оттенък.

За коригиране на този недостатък отдавна в практиката широко се използват т.нар. оптически избелители. Това са органични вещества, добре разтворими във вода, които имат свойството да трансформират невидимите ултравиолетови лъчи във видимата виолетово-синя, зеленикаво-синя или чисто синя част на спектъра, без с това да се намалява отражението в другата част на спектъра. По такъв начин оптическите избелители повишават белотата на текстила не само за сметка на повишаване на яркостта му, тъй като върху материала се получава допълнителен светлинен източник - флуоресцентна

светлина, която компенсира жълтеникавия нюанс, но и за сметка на подобряване на спектралния състав на отразената светлина. Следователно оптичното избелване не е само компенсация, а събирателен процес, който се получава вследствие на флуоресцирането на оптичните средства. Белият цвят на текстила става по-лъчист, а багрилата на обограния материал - по-брилянтни.

Както е известно, бялата светлина е сбор от всички цветове на видимия спектър с дължина на вълната 400-700 nm. Отразените спектрални цветове на избелените текстилни материали с дължина на вълните 400-490 nm показват по-малък интензитет, отколкото при бялата светлина. Това е областта на синия до виолетовия цвят. Следователно налице е недостиг на синия цвят или както и прието да се казва т.нар. син дефект. Отстраняването на този дефект се постига най-сполучливо именно с помощта на флуоресцентни багрила, каквито са всъщност оптичните избелители. Текстилният материал, по време на обработката, адсорбира флуоресцентното багрило. Последното поглъща лъчи от ултравиолетовия спектър с дължина на вълната под 400 nm и ги трансформира в лъчи с по-голяма дължина на вълната, т.е. във видими лъчи. Така отражението в син цвят се увеличава, в резултат на което се коригира синият дефект.

Дълго време, преди синтеза на флуоресцентните багрила, синият дефект е отстраняван чрез т.нар. подсинване. Естествено по този начин наред с попълването на синия цвят, настъпва и сумиране на последния с останалите цветове (например червено, зелено и др.) на видимия спектър, поради което тези цветове се замътняват. Степента на просветляване се намалява и това води до увеличаване на относителния дял на сивия цвят. Следователно получената белота се възприема от окото като "по-чиста". Освен ултрамарин за подсинване са използвани и някои сини кюпни багрила. Сега употребата на всички тези средства е изгубила своето значение, защото истинско бяло може да се получи само с помощта на оптичните избелители.

Флуоресцентните багрила или т.нар. оптични избелители са познати отдавна, но значение за текстилната практика придобиха около 60-те години на миналия век. Характерно за техния строеж е наличието на етиленова двойна връзка, особено при продуктите, които са подходящи за използване при растителните влакна. По сродството си към текстилните влакна оптичните избелители са сходни с обикновените директни багрила, но за разлика от последните те се фиксират главно по повърхността на влакната. В повечето случаи оптичните избелители са анионни продукти, във вид на прах и имат различен цвят - жълт, жълто-зелен и т.н. Разтворите им са оцветени в жълто-зелено със забележима синя флуоресценция.

Оптично избелващите средства могат да се прилагат по всички методи - в дълги бани, по периодични методи или чрез пропиване на фулар (технологично съоръжение, използвано за багрение и други подготвителни процеси) с или без добавка на електролит. В зависимост от величината на сродството им към текстилните материали те могат условно да се разделят на три групи: продукти с високо сродство към материала, извличането на които не се влияе от температурата и съдържанието на електролит и са удобни за работа при голям модул на банята; продукти, чието извличане зависи от съдържанието на

електролит и в по-малка - степен от температурата, удобни са за работа на фулар; продукти, сродството на които спрямо влакната намалява с повишаване на температурата и малко зависи от съдържанието на електролит. Те се характеризират с много добра изравнителна способност.

Оптичните избелители се употребяват в ниски концентрации: по методите на извличане - 0,02-0,2% от масата на материала; на фулар - 3-4 g/l.

1.1.4. Мерсеризиране

Мерсеризацията е процес на третиране на текстил от целулозни влакна с концентрирани разтвори на натриева основа в опънато състояние. Прилага се главно при висококачествени памучни прежди и тъкани, които след тази обработка придобиват блясък, повишават хигроскопичността, здравината и еластичността си и способността си да адсорбират багрилата и спомагателните средства. Мерсеризирането се провежда на специални мерсеризационни машини, които дават възможност през цялото време на обработката материалът (прежда или плат) да бъде в силно опънато състояние и да се поддържа ниска температура (в границите 15-18°C, в редки случаи - до 20°C). Концентрацията на натриевата основа в мерсеризационната луга е 250-300 g/l. При тези условия памучните влакна силно набъбват, придобиват цилиндрична форма, като вътрешният им канал се стеснява значително и става слабо забележим, получава се алкална целулоза, т.е. налице са значителни химични и структурни промени във влакната.

Точният механизъм на въздействието на натриевата основа и състава на алкалицелулозата все още не са напълно изяснени.

Възможно е образуването на целулозен алкохолат - $(C_6H_9ONa)_n$ или на молекулно съединение - $(C_6H_{10}O_5.NaOH)_n$.

При промиване с вода алкалната целулоза преминава в хидратна целулоза, което обуславя наблюдаваните положителни изменения в структурата (преминаване от целулоза I в целулоза II) и в свойствата, като повишаване на афинитета към багрилата (икономии на багрила около 10-25%) и повишаване на здравината до скъсване 10-15%.

Основните фактори, които влияят на мерсеризацията са:

- качеството на изходните памучни влакна - блясък, дължина, здравина и др.;
- структурата на материала - сук и дебелина на преждата, гъстота на нишките по основа и вътък, вид на сплитката и др.;
- предварителната подготовка на материала;
- технологичните параметри на процеса - концентрация на натриевата основа, температурата, степента на опъване и др.

Минималната концентрация на натриевата основа, при която ефектът на мерсеризация е траен, е около 160-180 g/l. Най-висока степен на лъскавина се получава при концентрация 230-250 g/l. Действието на натриевата основа е свързано с температурата. По-добър мерсеризационен ефект се получава при температура под 18°C. При по-висока температура е необходимо увеличаване концентрацията на натриевата основа, което не е желателно не само от иконо-

мически съображения, но и поради по-интензивно протичащи екзотермни реакции с някои примеси във влакната.

Увеличаване на опъването подобрява блясъка на памучния материал, което се дължи на получаването от влакната на цилиндрична форма с гладка еднородна повърхност, която отразява по-добре светлинните лъчи. Обикновено се работи с опъване 2-5% спрямо първоначалните размери на преждата и първоначалните размери на платовете по ширина. Мерсеризирането без опъване се нарича лаугиране, което се провежда за увеличаване на афинитета към багрилата.

Мерсеризирането има значение за изделията, приготвени от висококачествени сортове памук. При тях се получава много добър ефект по отношение на блясъка и здравината на влакната. Ефектът зависи и от сплитката. Сатенираните платове получават много по-добър блясък, отколкото тъкани в сплитка лито. Силно пресуканите прежди не са в състояние да поемат напълно и равномерно разтвора на натриевата основа и поради това ефектът при тях е незадоволителен.

На мерсеризиране се подлагат платове, прежди и конци. Възможно е мерсеризацията да се проведе в сухо състояние (преди или след изваряването) или в мокро с остатъчна влажност 70-80% (след обезскробване и изваряване).

В практиката се използва:

- сухо мерсеризиране - на сурови прежди или тъкани;
- мокро мерсеризиране - на изварени прежди или тъкани;
- лаугиране - мерсеризиране на прежди или тъкани без опъване.

Във всички, случаи, след обработката с натриева основа, материалът се изпира обилно с топла и студена вода и с добавка на сярна киселина се довежда до неутрална реакция.

Като правило мерсеризиране на вискозни и други целулозни изкуствени влакна не се провежда. При мерсеризирането на смеси на тези влакна с памук се работи с по-ниска концентрация на натриева основа, почти до долната възможна граница (160 g/l). Предложен е метод за мерсеризиране с течен амоняк, вместо натриева основа, но този начин не е намерил все още практическо значение, поради редица технически трудности.

1.2. Подготовка на текстил от ликови влакна

Високото съдържание на естествени спътници на целулозата и особеностите в морфологичния строеж на ликовите влакна налагат провеждането на предварителната подготовка при по-меки условия. Обикновено процесът на подготовка се провежда на прежда с многократно повтаряне на технологичните операции: изваряване, избелване, обработка с киселина и антихлориране. В този ред тези операции се приемат като един цикъл. В зависимост от броя на проведените цикли преждите носят и съответните означения. Например 4/4 означава напълно бяла прежда, респ. плат, а 1/2 е бяла прежда от два цикъла, която се произвежда най-често и изисква допълнително избелване на изработените от нея платове.

Изваряването се извършва при температура 100°C в разтвор, който съдържа 1-5 g/l натриева основа, 1-5 g/l водно стъкло (отн. пл 1,44 g/cm³), 2-5 g/l

натриев карбонат, 1 g/l натриев бисулфит (отн.пл. 1,35 g/cm³) и мокрител. По време на изваряването, в резултат на хидролиза, се отстраняват пектиновите и азосъдържащите вещества. Висшите мастни алкохоли и восъкоподобните се емулгират, а наличните мазнини се осапунват. Добавката на натриев бисулфит във варилната луга е необходима за по-пълното отстраняване на лигнина и за предпазване на целулозата от окисление.

Избелването на ликовите влакна по принцип не се различава от това на памука като в този случай почти не се прилагат поточни методи.

1.3. Подготовка на текстил от изкуствени целулозни влакна

Изкуствените влакна, изградени от регенерирана (хидратна) целулоза (вискозни, медно-амонячни и диацетатни), не съдържат естествените спътници на памука. Независимо от това те се подлагат на предварителна подготовка за отстраняване на спомагателните вещества, като антистатизици, омаслителни, скробващи продукти и др., които се използват за облекчаване получаването на влакната и тяхната механична преработка. Подготвителните процеси са по-опростени и се провеждат при по-меки условия, тъй като изкуствените целулозни влакна са много чувствителни на действието на киселини, алкали и окислителни. За разлика от памука при тези материали не може да се използва натриева основа и третиране под налягане, което би довело до значително намаляване на механичните показатели. Необходимо е да се има предвид и чувствителното намаляване на здравината в мокро състояние, което също изисква щадящи условия на обработката. Подготовката включва обезскробване, изваряване и избелване.

Като правило за скробването на тъкачни основи от изкуствени влакна се използват главно водоразтворими скробващи вещества. Тяхното съдържание в текстилния материал е 2-6%. Обезскробването в тези случаи се свежда до пране в слабо алкална среда (2-5 g/l натриев карбонат и 0,5-1,0 g/l мокрител) при температура от 80-90°C, в продължение на 60 min. Ако е използвано нишесте, то обезскробването трябва да се извърши с ензимен препарат, подобно на памучните платове.

Изваряването на прежди и тъкани от вискозни и медно-амонячни влакна е в същност изпиране, което се извършва при 60-90°C с добавка на 0,5 g/l натриева основа, 1 g/l натриев карбонат и 0,5 g/l мокрител, в продължение на 60-90 min. За предпочитане е избягване употребата на натриева основа. В този случай изваряването се извършва с 0,5-1 g/l натриев карбонат и 0,5-1 g/l натриев фосфат.

Ацетатната коприна е особено чувствителна на действието на алкали, тъй като настъпва хидролиза на ацетилните групи, поради което изваряването се извършва със сапун или неутрално перилно средство (около 3 g/l сапун) и 1 ml/l 25% разтвор на амоняк, при температура не по-висока от 70°C за около 30 min.

Избелването на текстил от изкуствени целулозни влакна е извънредно опростено, поради отсъствието на оцветяващи влакната пигменти. Процесът се провежда аналогично с този при памучните платове, като концентрациите на избелващите агенти се редуцират съществено. Използваните съоръжения са

снабдени с приспособления, които предпазват платовете от опъване, което е недопустимо поради намалената здравина в мокро състояние.

При работа със смесени тъкани от вискоза и памук условията се нагаждат така, че да се получи удовлетворителна подготовка на памучните материали без да се нарушат показателите на влакната от регенерирана целулоза.

2. Предварителна подготовка на текстил от протеинови влакна

Значение за практиката имат вълната и естествената коприна, които представляват типични сложно построени белтъчни вещества. Това определя и условията на тяхната цялостна преработка в това число и подготовката им за багрене и печатане. Протеиновите влакна се повреждат значително при въздействие на алкали, особено при повишена температура, деструктират и от действието на окислителни, а естествената коприна при механични въздействия получава непоправими изменения на повърхността, които влошават външния ѝ вид. Всичко това налага подготвителните процеси да се провеждат при много меки условия - възможно слабо алкална или кисела среда и ниска температура.

Съществените различия в структурата и състава на съпътстващите вещества при вълната и естествената коприна обуславят и различия в предварителната им подготовка, поради което тя се разглежда поотделно.

2.1. Подготовка на вълна и вълнени изделия

2.1.1. Пране на вълна

Т.нар серява вълна, която се получава непосредствено след отделянето ѝ от овцете и съответно сортиране, се подлага на пране с цел отстраняването на съдържащите се природни замърсявания. Последните са твърде разнообразни и тяхното количество зависи от начина на отглеждане и породата на овцете, климатичните райони и др. Основното замърсяване е т.нар вълнен восък, най-често означаван като ланолин, със сложен и непостоянен състав, който след пречистване и рафиниране намира широко приложение в козметичната индустрия. В състава му влизат висши мастни киселини (миристилова, палмитинова, олеинова и др.) и алкохоли (цетилов, церилов и др.) и техни естери, както и други сложни органични съединения, целулозни и торни замърсявания, разтворими във вода соли и механични примеси.

Прането на вълна се извършва почти изключително на влакно и в много редки случаи - на тъкани или трикотаж. Извършва се във водна среда с помощта на перилни средства. В миналото широко е използван сапун, но в съвременната практика прането се извършва със синтетични перилни средства (анионни или в смес с нейногенни) в слабо алкална среда (рН 7,5-8), постигана чрез добавка на натриев карбонат или амоняк при температура 40-60°C. Прането може да се извърши в няколко последователни бани по периодичен начин, но обикновено се работи на т.нар. левиатани, които се състоят от последователно разположени корита с перилен разтвор, през които вълната се подава механизирано в противоток, т.е. най-пресните и чисти разтвори срещат и най-почистената вълна. Пос-

ледните корита са заредени с хладка и студена вода. Броят на коритата е различен в различните конструкции и определя скоростта на движение на материала и може да се изменя в доста широки граници, например 6-12 и повече. Отделянето и оползотворяването на вълнения восък от отпадните перилни разтвори има много важно икономическо и екологично значение и е задължително за всички производители на прана вълна.

Отстраняването на замърсяванията може да се проведе и в неводна среда с помощта на органични разтворители, например три- ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$) или четирихлоретилен ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$) в специални херметични агрегати, работещи с висока скорост. Този начин на работа се прилага във фабрики с много голям капацитет, тъй като прането се осъществява много бързо, което определя и рентабилността на скъпоструващите агрегати. Наред с това методът е сложен и от гледна точка опазване на въздуха, което изисква съвършена херметизация и регенериране на органичния разтворител. Отстраняването на вълнения восък от вълната е пълно, следващото му пречистване е много по-лесно, което прави методът по-ефективен при по-чистите, но съдържащи по-големи количества ланолин, австралийски мериносови вълни.

2.1.2. Пране на вълнени платове

Вълнените платове, след изтъкването се подлагат на пране, за да се отстранят замърсяванията, внесени в процеса на производството им. Това са главно спомагателни средства, използвани за облекчаване на преденето и следващите механични преработки, като омасляващи и скробни вещества и случайни замърсявания с прах, смазочни масла и др., както и остатъци от естествените замърсявания на вълната. След отстраняването на тези примеси, вълнените платове добиват добър външен вид, мекота, добри хигиенни свойства, пъргавина и еластичност. Ако е необходимо могат да се багрят равномерно в устойчиви и свежи цветове.

Прането на вълнените платове се извършва в периодично действащи перални машини с помощта на перилни средства и добавка на малки количества натриев карбонат за постигане на слабо алкална среда. В миналото за целта е използван сапун, но в съвременните технологии прането се осъществява със синтетични перилни средства. Температурата обикновено се поддържа около 50-60°C. Ефективността на перилния процес зависи от избора на подходящо перилно средство и от вида на използваните машини. Отстраняването на замърсяванията се осъществява много по-бързо и пълно при наличието на механично въздействие, поради което използваните машини са снабдени с изстискаващи дървени или еластични валежи. Използваните в последно време дюзови перални машини се характеризират с висока производителност и добър перилен ефект, който се дължи на непрекъснатото движение на плата през подходящи по размер дюзи и принудителната циркулация на разтвора. Много често при прането се получават т.нар. перилни гънки, които влошават външния вид на платовете. За избягване на този дефект се препоръчва използването на широкоперални машини, в които платовете се движат в широко състояние без да получават гънки.

2.1.3. Карбонизиране

Карбонизирането се провежда обикновено веднага след прането на сярвата вълна, но също така широко се прилага карбонизиране и на вълнени платове. Този процес цели отстраняването на целулозните примеси, включени в суровата вълна (бутрак, слама, клечки и др.), които не се обагрят с използваните багрила и придават на платовете неугледен външен вид.

Карбонизацията е химичен процес, който се основава на деструкцията на целулозата под действието на минерални киселини. Процесът преминава през образуване на хидроцелулоза, която при нагряване в сухо състояние се овъглява. Хидроцелулозата е трошлива, лесно се разпрашава и бързо се отстранява заедно с продуктите от овъгляването. При спазване на условията за обработка във вълнените влакна не настъпват чувствителни механични повреди. Карбонизираната вълна има по-висока адсорбционна способност по отношение на багрилата, поради което и опасността от неравномерно обагряне при нея е по-голяма.

Като карбонизиращи средства се използват главно сярна и солна киселина и някои кисели соли като натриев бисулфат (NaHSO_4), алуминиев трихлорид (AlCl_3) и др. Най-широко приложение намира сярната киселина. Процесът на карбонизация протича в три последователни операции: напояване на материала с карбонизационен разтвор със следващо изстискване до определена степен на влажност; изсушаване; карбонизиране, т.е. нагряване при висока температура, при която се осъществява пълното овъгляване на целулозните примеси.

Веднага след карбонизирането материалът се очуква за отстраняване на овъглените частици и се неутрализира и изпира обилно с вода за отстраняване на киселината.

Условията за карбонизиране със сярна киселина са: разтвор на киселината с концентрация 4-6%, температура при пропиването 20°C , степен на изстискване около 100%, температура на сушене $70-80^\circ\text{C}$, температура на карбонизация $105-110^\circ\text{C}$. При използването на соли температурата на карбонизация е значително по-висока ($130-150^\circ\text{C}$).

Карбонизацията е процес, който може да доведе до значителни дефекти, поради което трябва да се провежда с особено внимание и стриктно спазване на оптималните условия, при които се получава пълно отстраняване на целулозните примеси при минимални изменения във вълната. За целта е необходимо равномерно и пълно напояване на материала с разтвора на киселината, равномерно изстискване, бързо сушене при интензивна циркулация на топъл въздух с ниска относителна влажност и предпазване на напоения материал от пряка слънчева светлина. Неутрализирането се извършва с помощта на обилно пране с хладка и студена вода и 2%-ен разтвор на натриев карбонат.

2.1.4. Тепане

Затепването на вълната е специфично нейно свойство, което не притежава нито едно от другите природни и химични влакна. То се дължи на характерния морфологичен строеж на вълнените влакна и на наличието на люспест слой, който е причина коефициентът на триене по посока и срещу люспите да бъде различен. При механично въздействие в присъствие на влага това води до неп-

рекъснато движение на влакната и образуването на плътна маса от безпорядъчно свързани помежду си влакна, връзката между които е много здрава. В резултат платовете се уплътняват, добиват гъста развласена повърхност, намаляват размерите си без да губят от масата си. Затепването води не само до промяна на външния вид, но и до повишаване на здравината, мекотата, устойчивостта на триене и топлоизолационната способност.

Съвременните схващания посочват няколко фактора, които определят способността на вълната към затепване. Най-важният от тях е наличието на повърхностния люспест слой, който се явява предпоставка за придвижването на влакната. Значението на този фактор се вижда в т. нар. диференциален ефект на триене (ДЕТ), който се използва като най-важния показател за способността на вълната да се затепва:

$$\text{ДЕТ} = \mu_1 - \mu_2 ,$$

където: μ_1 и μ_2 са съответно коефициентите на триене срещу и по посока на люспите на влакната. При всички останали текстилни влакна ДЕТ е равен на нула.

Наред с различното триене в двете посоки на влакната за тяхното смесване и сплитане значително влияние има еластичността на влакната, които се удължават и свиват периодично, в резултат на което изменят положението си в общата смес от влакна, и то така, че посоката на люспестата структура да бъде благоприятна за тяхното смесване и сплитане. Тук трябва да се прибави способността на влакната да набъбват във водни разтвори. Затепването зависи и от външни фактори като състав на предачната смес, финост, дължина и къдравина на влакната. Фините вълни се затепват по-лесно, тъй като имат повече люспи на единица дължина, което поражда и по-голяма разлика в силите на триене по посока от върха към корена и от корена към върха на влакната и следователно - по-интензивно движение, примесване и сплитане на влакната, в сравнение с грубите вълни. По същия начин може да се обясни и влиянието на къдравината. Късите влакна се придвижват по-лесно и поради това се затепват по-бързо от по-дългите. Влияние върху затепването имат също начина на предене (щрайхгарно или камгарно), посоката на сука, сплитката и гъстината на плата и др.

Затепването се провежда в тепавични машини, които биват чукови и валячни. И в двата случая тепането се осъществява във водна среда с непрекъснато механично въздействие. Най-често процесът се извършва в слабо алкална среда, при рН 8,5-9, постигната чрез добавка на натриев карбонат или тринатриев фосфат. Благоприятно влияние има добавката на сапун, който има подчертано буферно действие, подпомага набъбването на влакната и улеснява приплъзването и сплитането на отделните влакна. Температурата по време на тепането не трябва да бъде по-висока от 50-55°C, а продължителността, в зависимост от обработвания материал, се изменя в широки граници от 1-6 h. Интересно е да се отбележи, че при рН близо до изоелектричната точка на вълната (около 4,5-5) и в неутрална среда затепването се осъществява трудно.

2.1.5. Противозатепваща обработка

Затепването на вълната е свойство, което при редица текстилни изделия е нежелано, напр. при трикотажни вълнени облекла то води до рязко намаляване на размерите след пране и в повечето от случаите - до невъзможност от понататъшно използване на изделието. Обработката, намаляваща способността на вълната да се затепва, се основава на намаляването на стойността на ДЕТ, което може да се постигне с нарушаването или пълното премахване на люспестия слой или покриването му с полимерен филм. Днес прилаганите методи са два: обработка с окислителни и обработка със синтетични полимери.

Хлориране на вълната. Това е най-често прилаганото окислително въздействие. То се извършва с помощта на натриев хипохлорит, но е възможно и третиране с газообразен хлор. Обикновено се използва разтвор на натриев хипохлорит, съдържащ 2-3 g/l активен хлор, при обикновена температура. Действието на хлора се свежда до окисляване на повърхностния люспест слой, което има за резултат заобляне на люспите и с това намаляване на разликата в коефициентите на триене в посока от корена към върха и обратно. При по-енергично въздействие люспестият слой се отстранява напълно, в резултат на което влакната стават напълно незатепваеми. Получената гладка повърхност по-добре отразява светлината и влакната изглеждат лъскави.

Хлорирането е съпроводено със съществени промени във вълната. Поради разрушения повърхностен слой багрилата проникват по-лесно в масата на влакната, което е особено важно при текстилното печатане за получаването на наситени и брилянтни отпечатащи. Заедно с това, обаче се наблюдава и намаляване на механичните показатели най-вече - на здравината и устойчивостта на триене. За намаляване на тези негативни промени се използват съединения, които са способни да свързват отделения хлор и в следствие да го отделят бавно, с което се постига равномерно въздействие върху вълната. Като такива "хлорпреносители" се използват хидроксиметилирани предкондензати, които се получават при кондензация на карбамид, тиокарбамид или меламина с формалдехид. Подобно е действието на солите на дихлордиизоциануровата киселина, които вече намират много широко приложение. С тези продукти се работи в кисела среда, отделянето на хлор става постепенно и равномерно, което осигурява добър противозатепващ ефект при минимална деструкция на вълната.

Предложени са и редица методи, които се основават на покриване на повърхността на влакната с филм на терморезистивни или термопластични полимери. Нанасянето на полимерния филм става от разтвор в органични разтворители или от водни дисперсии. Този начин на работа има предимството, че не намалява механичните показатели на влакната, но обикновено влияе неблагоприятно на опипа на изделията.

2.1.6. Фиксиране на вълнени платове

Фиксирането се основава на изтъкнатите в гл.1 особености в строежа на кератина на вълната и преминаването от α - в β - модификация и обратно. Под действието на гореща вода или пара вълнените влакна набъбват и стават плас-

тични. При тези въздействия се отстраняват вътрешните напрежения, създадени при механичните преработки. Ако успоредно с действието на топлината и влагата върху платовете се приложи известно усилие влакната могат да се разтегнат за сметка на изправяне на полипептидните вериги. В това състояние възникват нови междумолекулни връзки, главно водородни и вандервалсови, които се фиксират при охлаждане и изсушаване. Това фиксиране е временно, тъй като влакната се стремят да възвърнат изходното си състояние, но за практически цели може да се приеме за постоянно, ако платовете се експлоатират при температура по-ниска от тази, използвана при фиксирането.

Фиксирането на платовете предотвратява образуването на перилни гънки, поради което то може да се проведе и преди прането. Стабилното положение на влакната дава възможност за получаване на платове с контролирана свиваемост, устойчиви на механични въздействия. Установена е и повишена способност за свързване на багрилата, което се дължи на споменатите структурни промени, облекчаващи проникването на багрилата и спомагателните средства.

Фиксирането се извършва под въздействието на вода с температура около 100°C, но може да се използва наситена пара под известно налягане. Използват се различни конструкции машини, като в повечето от тях опъването се осъществява чрез навиване на дървени или еластични валяци и върху плата се упражнява натиск. Фиксирането може да се съчетава с декатиране, при което през плата се пропуска пара. Най-често срещаният дефект при фиксирането е т.нар. моаре ефект, който се получава вследствие на сплескване на по-дебелите нишки и в резултат на това те по-силно отразяват падащата светлина. При неравномерно навиване на платовете се получават фиксажни гънки.

2.1.7. Избелване на вълна

Избелването на вълнените текстилни изделия се прилага само в случаите, когато материалът ще се използва в бяло, ще се багри в светли тонове или ще се печати. В останалите случаи доброто пране е достатъчно за равномерното и устойчиво багрене. Голяма част от вълната се багри в средни и тъмни цветове, поради което избелването се прилага по-рядко и няма толкова важно значение, както при целулозните материали.

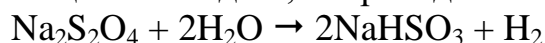
Избелването има за цел да повиши белотата на вълната, като разруши природните пигменти и други оцветяващи вещества, които се образуват при дълго или неправилно съхранение на серявата вълна. Оцветяването на вълната силно зависи от породата на овчето стадо. Обикновената бяла вълна има жълтеникав оттенък, който в значителна степен се отстранява при прането. Естествено пигментираната кафява и черна вълна не се поддава на избелване, тъй като пигментите са разположени в роговия слой на влакната и тяхното разрушаване изисква много твърди условия на обработка, които са непосилни за влакната.

Повишаване на белотата на вълнените материали може да се постигне с помощта на окислително и редукиционно действащи реагенти, като по принцип на избелване могат да се подложат изделия на всеки етап от тяхната преработка.

Окислителното избелване се осъществява изключително с водороден пероксид. Натриевият хипохлорит е неприложим, тъй като силно деструктира бел-

тъчните влакна. Избелването се провежда в слабо алкална среда, постигната с добавка на разтвор на амоняк. Концентрацията на водородния пероксид се изменя в зависимост от желаната белота от 10 до 40 ml/l за 30%-ен продукт, като обработката е продължителна (от няколко часа до престояване през нощта), но при относително ниска температура - около 45-60°C. Надвишаването на температура от 60°C води до съществени повреди във вълната. Използваната вода може да е твърда, но напълно свободна от соли на тежките метали и особено желязо, тъй като те катализират бързото отделяне на кислород и предизвикват локални увреждания на избеления материал. По тази причина в избелващите разтвори задължително се прибавят комплексообразователи, които са в състояние да свържат желязото в комплекси и по този начин да го изведат от реакционната среда. След избелването материалът се изплаква с хладка и студена вода и може да се подложи на следващо просветляване с оптически избелители.

Избелването с редукиционни средства се провежда изключително с натриев хидросулфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) и негови стабилизирани производни. Избелващото действие се дължи на реакцията с водата, съпроводена с отделяне на водород:



По широко приложение намират стабилизирани продукти (например, бланкит), при които водородът се отделя равномерно при сравнително висока температура (над 80°C), което осигурява и пълното му използване.

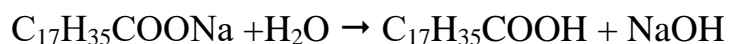
При необходимост от постигането на висока степен на белота се прилага комбинирано избелване. В този случай най-напред се извършва окислително и непосредствено след това - редукиционно избелване.

2.2. Подготовка на изделия от естествена коприна

Суровата естествена коприна, получена след отмотаването на пашкулите, се състои от фиброин, представляващ влакнест протеин, покрит от серицин. Последният е глобулярен белтък и придава на копринената нишка твърдост и понякога - цвят. Отстраняването на серицина е основната операция в предварителната подготовка на естествената коприна.

2.2.1. Изваряване на естествена коприна

Изваряването на естествената коприна се провежда за отстраняването на покриващия влакната серицин. Това е един деликатен процес, тъй като фиброинът и серицинът са белтъчни вещества и се атакуват от едни и същи реагенти. Като се има предвид и голямата чувствителност на копринените нишки спрямо химични и механични въздействия, изваряването трябва да се провежда при възможно меки условия, при непрекъснат контрол на технологичните параметри. По тази причина най-широко приложение все още има класическият метод за изваряване в сапунени разтвори. Използването на синтетични продукти по принцип е възможно, но получените резултати не са задоволителни. За изваряване на естествената коприна са подходящи само висококачествени сапуни, които се отличават с ниска точка на помътняване. Такъв е, например, т. нар. марсилски сапун, получен от палмово масло. Сапунът се хидролизира бавно по схемата:



и поддържа постоянно рН на разтворите, което може да се повиши до оптималното 8-8,5 с добавка на натриев карбонат или натриев бикарбонат.

Ефикасно освобождаване от серицина се постига при температура на изваряващия разтвор по-висока от 90-95°C.

Изваряват се най-често платове и в по-редки случаи - прежди. Работи се в големи дървени или циментови корита, в които материалът се раздвижва периодично или непрекъснато, във вертикална и хоризонтална посока, надиплен върху дървени пръчки. Използва се разтвор, съдържащ 20-30 g/l сапун и 0,5-1,5 g/l натриев карбонат и процесът се води при 98°C (слабо врене) в продължение на 30-90 min, в зависимост от масата и суковете на плата. Най-често се работи в две последователни бани, като втората е с намалено съдържание на сапун (10-15 g/l) без добавка на сода. Втората баня е необходима за пълното отстраняване на серицина и другите съпътстващи вещества, както и за почистване от полепнали върху платовете замърсявания.

От съществено значение за правилното изваряване е раздвижването на платовете, поддържането на постоянна температура и използването на мека или омекотена вода. За предотвратяване на образуването на неразтворими калциеви сапуни във всички случаи в банята се добавят комплексообразователи, най-често натриев хексаметафосфат. Качествата на сапуна също са много важни, не само за поддържане на необходимото постоянно рН, но и за получаването на меки, гъвкави и с характерния блясък, платове.

Разработени са и ускорени методи за изваряване, като например в буферен разтвор от (NaHCO₃/Na₂CO₃), в разтвор на алкилсулфати и нейногенни алкилфенилполигликолетери, дори и в разредена натриева основа, но те нямат практическо значение поради силно деструктиращото им действие. Перспективно е отстраняването на серицина с помощта на ензими.

2.2.2. Избелване на естествена коприна

Избелването на естествената коприна се провежда сравнително рядко, само в случаите когато се желае постигането на висока белота за артикули, които се използват в бяло. То се извършва аналогично на избелването на вълна с окислителни и редукиционни средства. Възможно е температурата да се повиши с 5-10°C и да се използват оптически избелители.

2.2.3. Утежняване на естествена коприна

При изваряването естествената коприна губи около 20% от масата си. Утежняването с метални соли е с цел да се компенсира тази загуба. За целта платовете се обработват в слабо кисела баня от калаен тетрахлорид (20-25%) при температура 15°C за 15 min. В следваща баня плата се третира с 5-10% разтвор на натриев фосфат, 30 min при 60°C, в резултат на което върху коприната се образува основен калаен фосфат. Следва трета баня, съдържаща 1-5% водно стъкло.

Утежняването на естествената коприна има само историческо значение. Днес то не се прилага, твърде скъпо е, здравината на коприната рязко се

намалява, а и употребата на метали за обработка на платове, които служат за облекло не се препоръчва, поради влошаване на хигиенните показатели.

3. Подготовка на текстил от синтетични влакна

Текстилните материали от синтетични полимери се подлагат на значително по-опростена и провеждана при по-меки условия, предварителна подготовка. Това е оправдано като се има предвид, че синтетичните материали съдържат само омаслителни и авиважни средства, които се използват в последния етап на тяхното получаване или при различните механични преработки. За скробването на синтетичните материали обикновено се използват разтворими продукти, като поливинилалкохол, полиакрилати и др. Синтетичните материали са достатъчно бели и рядко се налага да бъдат избелвани. Специфична операция при подготовката на текстил от синтетични влакна е термофиксирането, което има за задача стабилизиране на размерите на изделията. Следователно предварителната подготовка на изделията от синтетични влакна се състои от пране, термофиксиране и евентуално избелване.

3.1. Пране на текстил от синтетични влакна

Прането на материалите от синтетични влакна има за задача да отстрани водоразтворимите авиважни и скробни вещества, а също така и случайни замърсявания и маркиращи багрила. По време на прането частично се отстраняват възникналите при механичната преработка вътрешни напрежения. Използват се синтетични перилни средства с добавка на натриев карбонат или друго съединение за получаване на слабо алкална среда.

Материали от полиамидни и полиестерни влакна се перат при температура 60-90°C и продължителност около 30 min. Процесът се провежда на различни машини с контролирано опъване, с периодично или непрекъснато действие. Прането на изделията от полиакрилнитрилни влакна се провежда при много меки условия с нейногенни или анионоактивни перилни средства в неутрална среда. В редки случаи се прибегва до добавка на тринатриев фосфат за постигане на слабо алкална среда. Силно алкалната среда води до нежелано пожълтяване на изделията. Температурата се поддържа в границите 60-70°C, за да се избегне образуването на трайни гънки и чупки, поради значителната термопластичност на полиакрилнитрилните влакна.

3.2. Избелване на изделия от синтетични влакна

Както се спомена избелването се прилага рядко, тъй като то е необходимо само за получаването на специални бели артикули. Обичайните избелители, като натриев хипохлорит или водороден пероксид, не могат да се използват, тъй като те не само нямат избелващо действие, но предизвикват частична деструкция и пожълтяване на влакната. Сравнително добри резултати се получават с пероцетна киселина, но изтъкнатите трудности при съхраняването и транспортирането намаляват приложението ѝ. Най-често избелването се провежда с натриев хлорит. Процесът с този избелител се извършва в кисела среда (рН 3,5). Избелването започва при 40°C и температурата постепенно се

повишава до врене, при която температура се избелва 1,5-2 h. Избелените материали се изпират с топла и студена вода. Много рядко се използват редукиционно действащи средства.

3.3. Термофиксиране на синтетични текстилни материали

Термичната стабилизация или по-често наричана термофиксиране е много важен процес при преработката на текстил от синтетични влакна. Той е свързан със специфичните отнасяния на влакнообразуващите полимери при повишена температура.

В процеса на формуване на влакната и след това се прилага определено опъване, с цел ориентиране на макромолекулите успоредно по оста на влакната.

При това се получава структура, в която са налице значителни напрежения, тъй като макромолекулите се намират в положение, което не съответства на минималната потенциална енергия. При загряване силно увеличената кинетична енергия на макромолекулите преодолява силите на междумолекулното взаимодействие, което дава възможност за установяване на структура, при която молекулите заемат енергетично най-благоприятното положение и вътрешните напрежения намаляват или изчезват напълно. Това води до стабилизирание на размерите на изделията и подобряване на мекотата им.

Процесът на термофиксиране се състои от две операции: загряване на изделията до температура, при която се разкъсват болшинството от междумолекулните връзки и бързо охлаждане под температурата на встъкляване на полимера, при което положението на макромолекулите се фиксира чрез създаване на междумолекулни връзки на нови места.

Интервалът на температурните условия се определя от температурата на размекване на влакната и температурата на встъкляване. Състоянието, достигнато при определена температура, остава постоянно при температури по-ниски от използваната при термофиксирането. По тази причина температурата, до която се загрява материалът, трябва да бъде поне с 10°C по-висока от температурата, при която ще се провеждат следващите процеси.

Температурата на термофиксирането може да се намали значително, ако процесът се извърши в присъствието на вещества, които способстват за набъбването на влакната и с това облекчават разкъсването на водородните връзки и движението на макромолекулите.

В практиката намират приложение:

а). термофиксиране в присъствие на набъбващи средства; в кипяща вода при 100°C; в атмосфера на наситена водна пара при 110-135°C; в атмосфера на прегрята пара при 180-190°C; във водни разтвори на неорганични или органични вещества, които улесняват набъбването, в широки граници на температурата от 20 до 110°C;

б). термофиксиране без участие на набъбващи средства: с горещ въздух, горещи газове или нагreti метални сплави, при 160-210°C; с инфрачервени лъчи.

Продължителността на обработката е функция на температурата. Колкото тя е по-ниска, толкова времето на нагряването трябва да е по-дълго, например 10 до 45 min.

Стабилизирането с вода или пара се провежда в затворени запарни котли, в които платовете се поставят, предварително навити върху перфорирани метални барабани, през които се пропуска пара. При работа със сух нагрят въздух или газове се работи на машини, наподобяващи щпанрами (ширилно-сушилни машини) с дюзово подаване на топлоносителя.

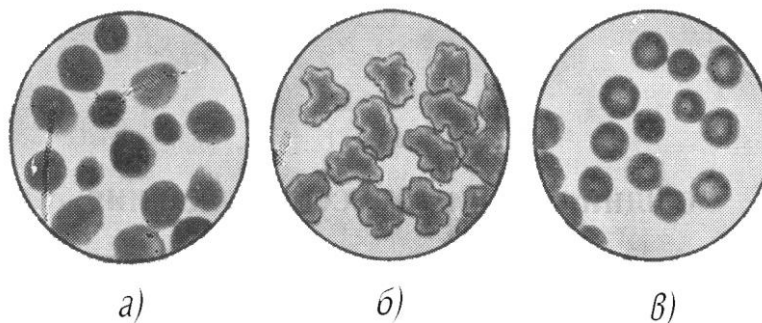
Термофиксирането може да доведе до слабо намаляване на здравината, но за сметка на това се намалява свиваемостта и се повишава устойчивостта на формата на изделията, подобрява се мекотата и се осигурява равномерно и устойчиво багрене.

ГЛАВА 4. БАГРЕНЕ

1. Общи сведения и теория на багренето

Багренето е процес, при който текстилният материал придобива желан цвят, устойчив на определени физикохимични и механични въздействия. В продължение на стотици години и дори хилядолетия (обагрени материали са открити в гробниците на египетските фараони) багренето се е извършвало благодарение на натрупания огромен опит. Едва в последните 80-100 години, обаче се появяват прецизни научни изследвания, обясняващи сложния механизъм на този процес. Процесът на багрене се осъществява най-често във воден разтвор (или във водна дисперсия) на багрилното вещество, притежаващо свойството избиращелно да се извлича от текстилният материал. Следователно с напредване на процеса, концентрацията на багрилото в разтвора намалява до постигането на равновесие. Ако разтворът на цветното вещество само се пропива от текстила, без промяна на концентрацията на разтвора и ако полученото оцветяване се отмива с вода това не може да бъде разглеждано като багрене. Истинското багрене се осъществява тогава, когато обагрящото вещество се адсорбира с намаление на неговата концентрация в оцветения разтвор и когато оцветеният материал при промиването му с вода оказва известно съпротивление за отстраняването на багрилото.

При изясняване на особеностите на багрилния процес трябва да се има предвид, че е необходимо оцветяването да се осъществи равномерно в цялата маса на материала, а не само по неговата повърхност. За илюстриране на това на фиг.4.1. са показани напречни срезове на обагрени влакна, след нормално багрене, които показват проникването на багрилото към центъра на влакната.



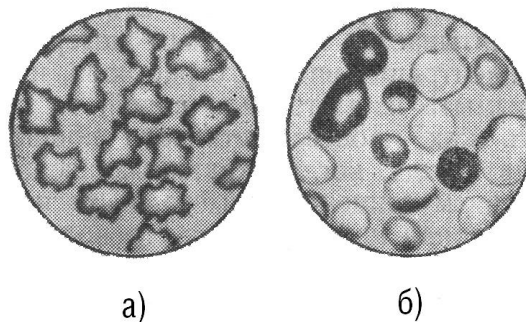
Фиг. 4.1. Напречни срезове на:
а-вълна; б-вискозна коприна; в-полиамидно влакно

В практиката това идеално положение не винаги се постига. Много често багренето завършва преди да се достигне равномерното разпределение на багрилото в цялата маса на материала, като багрилото се локализира в близост до повърхността, а вътрешната част на влакната остава неоцветена. Такова разположение на багрилата се наблюдава в ранните етапи на багрене и особено при ниска температура, когато скоростта на движение на багрилото към вътрешността на влакната е много ниска. На фиг.4.2. са показани напречни срезове на вълна и

вискозна коприна, обагрени за кратко време само на повърхността, което в практиката се означава като повърхностно или ефект на “кръговото обагрение”.

Истинското багрение не е просто оцветяване на повърхността, е необходимо да се изясни проникването на багрилото до центъра на влакната.

Всички текстилни влакна имат един общ признак: те са построени от много дълги, нишковидни молекули, които представляват линейни полимери. Вълната и естествената коприна са полипептиди (протеини), памукът и вискозната коприна са построени от полицелобиоза, найлонът е полиамид и т.н.



Фиг. 4.1. Напречни срезове на: а-вълна; б-вискозна коприна

Средната молекулна маса на тези дълги верижни молекули е около 10 000-20 000 (при естествените влакна и много повече), при което те са разположени по дължината на влакната. Ориентацията им при различните влакна е различна и дори в най-благоприятните случаи е далеч от съвършената. Рентгенограмите на влакната са аналогични на тези получени при въртене на кристали, особено в случаите на силно изтеглени влакна, в които се постига висока степен на ориентация. С други думи, в отделни части на влакната, макромолекулите са разположени подредено. Тези високоориентирани участъци, означавани като “кристалити” или “мицели” не заемат целия обем на влакната, тъй като физичните свойства на влакната значително се отличават от свойствата на кристалите. Съгласно съвременните схващания кристалитите не са отделени един от друг, а постепенно преминават в дезориентирани аморфни участъци, които са химично идентични с кристалитите, т.е. отделна верижна молекула може да бъде част от два или повече кристалита и да изгражда преходните аморфни зони.

Следователно, влакната се състоят от плътно опаковани и ориентирани зони, редуващи се с по-малко плътни аморфни участъци, които могат да се разглеждат като система от пори, преминаващи през масата на полимера. Въпреки многобройните изследвания все още няма достатъчно данни за съотношението между подредените и аморфните участъци. Багрилните молекули имат достатъчно големи размери и е малко вероятно да проникнат през ориентирани зони на влакната. С помощта на рентгенографски изследвания на вълна обагрена с багрила, притежаващи различни молекулни размери, това предположение се доказва убедително, тъй като дори и при достатъчно твърди условия, не е констатирано проникване на багрилните молекули в кристалните участъци. От друга страна по-малки молекули, като например бензоена или хромовата киселина, проникват сравнително лесно.

Молекулите на багрилата могат да преминават във вътрешността на влакната само през аморфните части, които най-често, макар и не съвсем правилно, се наричат пори. Трябва отново да се подчертае, че порите не са празни пространства, а зони с неподредени молекули, което определя и по-големи разстояния между тях. Както вече беше изтъкнато, в болшинството от случаите, багренето се провежда във водна среда, в която текстилните влакна набъбват, в по-голяма или по-малка степен, благодарение на наличните хидрофилни групи. Рентгенограмите на сухи и мокри влакна показват, че разстоянията между молекулните вериги в кристалните области не се променят под действието на водата. Следователно цялото набъбване се осъществява за сметка на аморфните участъци, така че порите в набъбнало състояние са по-големи, отколкото тези на сухите влакна. Очевидно това има голямо значение за проникването на багрилата в масата на влакната и за багренето като цяло, тъй като размерите на порите в набъбналите влакна стават съизмерими с тези на молекулите на багрилата.

Багренето се осъществява в резултат на взаимодействие между влакната и багрилните молекули. Благодарение на възникналите сили на привличане багрилото преминава от водната фаза във влакната, което води до постепенно извличане на багрилото от разтвора и натрупването му върху повърхността на влакната. В този етап на процеса от значение е химичната природа на текстилния материал, тъй като адсорбцията на багрилата се определя от възможното взаимодействие между реакционноспособните групи, които се съдържат както в багрилата, така и в молекулите на влакнестия материал.

При провеждането на багрилния процес в практиката се срещат известни трудности. Например, необходимо е да бъде обагрена сравнително голяма маса текстилен материал (влакно, прежда или плат). Едно от най-важните изисквания за успешното провеждане на багренето е получаването на равномерно оцветяване, т.е. обагрени проби, взети от която и да е част на материала, трябва да са напълно неразличими по окраска. В практиката, с цел икономия на багрила и намаляване на размерите на багрилните апарати, материалът се обагря в неголям обем течност, който обикновено се изменя от 5 до 50 пъти спрямо масата на материала. Освен това материалът винаги е в компактна форма. Затова той по подходящ начин се потапя в багрилния разтвор, който циркулира през обагрения материал с помощта на помпа, или се осъществява движение на самия материал в багрилната течност. При тези условия е възможно различие на условията в някои участъци на текстила, което води до избирателно обагряне.

В едно несложно съоръжение за багрене на влакна преждовото тяло се поставя в перфориран съд и с помощта на помпа през него циркулира багрилният разтвор. Очевидно е, че в началото материалът, който се намира непосредствено до стената на съда, ще се обагря значително по-интензивно, тъй като течността, достигаща до последните слоеве ще бъде с по-ниска концентрация в сравнение със свежия разтвор. Периодичната смяна на посоката на циркулация може да намали ефекта на неравномерност, но не може да го отстрани напълно. Независимо от това, крайният резултат от багренето е напълно удовлетворителен по отношение равномерността на оцветяването в цялата маса на материала. С други думи еднородно обагряне може да се постигне и в случаите, когато на-

чалното разпределение на багрилото в масата на текстила е неравномерно. Този пример показва, че процесът на взаимодействие на багрилото с влакното е обратим, тъй като само чрез десорбция на багрилото от местата с по-интензивно оцветяване и сорбция на по-слабо обагрените участъци могат да се получат еднородни резултати, независимо от първоначалното неравномерно багрене. Практическата важност на тази миграция на багрилото е очевидна, поради което относителната способност към миграция на различните багрила е важна тяхна характеристика. Установяването на миграционната способност на дадено багрило става като образец от обагрения материал се поставя в “багрилен разтвор”, несъдържащ багрило заедно с необагрен материал, при съответната температура и се наблюдава колко бързо двата образца се изравняват по цвят.

Подобно поведение се наблюдава и при болшинството други групи багрила и влакна. Тези данни доказват обратимостта на багрилния процес, като едно и също равновесно състояние може да бъде постигнато както при адсорбция, така и при десорбция.

Обратимостта на багренето не винаги е забележима. Това се дължи на наличието у някои багрила на много високо сродство към влакната, което определя и високите устойчивости на оцветяването. При такива багрила, особено ако те са с големи молекулни размери, установяването на истинското равновесие чрез десорбция, е силно затруднено вследствие ниската скорост на дифузията. Миграцията на тези багрила е нищожна и получаването на равномерни оцветявания е много трудно. Независимо от това тези багрила се употребяват в практиката поради постигането с тях на високи устойчивости на мокри обработки. За да могат да се получат удовлетворителни равномерни оцветявания с тези трудно мигриращи багрила се използва другата важна характеристика на багрилния процес, а именно че той като цяло се осъществява не мигновено, а в продължение на известно време.

Първоначалното разпределение на багрилото между повърхността на влакното и разтвора може да бъде (и обикновено е) мигновено, но придвижването на багрилото, т.е. дифузията във вътрешността на влакната е бавен процес. Следователно скоростта на багренето като цяло, в сравнение с тази с която багрилото преминава от банята върху влакното, е сравнително ниска. Разбира се скоростта на багрене силно се изменя в зависимост от вида на багрилото и влакното, като също така зависи и от условията: температура, движение на банята или материала и др.

Очевидно, ако движението на багрилото във вътрешността на влакната е забавено и по такъв начин много тънкия повърхностен слой на влакното се намира в равновесие с разтвора, то намаляването на концентрацията на багрилото в разтвора ще бъде слабо забележима. Следователно, дори и при по-слаба склонност към миграция, е възможно получаването на равномерни оцветявания. В тези случаи в практиката скоростта на багренето силно се намалява, като се работи при ниска начална температура и последната се повишава едва когато по-голямата част от багрилото вече е адсорбирана. Наред с това могат да се използват и други способи за намаляване на скоростта на извличане на багрилото, като напр. отсъствие на електролити, регулиране на рН или добавка на

подходящи спомагателни средства.

В светлината на казаното механизъм на багрнето, съгласно съвременните схващания, може да се представи в четири условни, последователно протичащи фази:

а). дифузия на багрилните частици от багрилния разтвор към повърхността на влакната;

б). адсорбция на багрилните частици върху повърхността на влакната;

в). дифузия от повърхността към вътрешността на влакната;

г). свързване или фиксиране на багрлото.

Скоростта на багрне се определя от дифузията, която се явява най-бавния етап, поради което всички възможни мерки за ускоряване на багрнето са свързани с облекчаване на дифузията в масата на влакната. Тук трябва да се отбележи, че в разтвор багрлата не винаги присъстват в молекулно-дисперсна форма. В зависимост от тяхната химична структура и молекулна маса те най-често са агрегирани в по-крупни частици, което допълнително затруднява дифузията и намалява скоростта на багрне. По тази причина разрушаването на агрегатите е условие за подобряване на дифузията. Тъй като характерът на агрегирането не може точно да се установи, в изложението се използва по-общия термин "багрилна частица".

Първата фаза на процеса, а именно движението на багрилните частици в разтвора, е самоволен процес, който се определя от подвижността на молекулите и разликата в концентрацията. Ето защо към повърхността на влакната има непрекъснат приток на разтворено багрило, докато последното се адсорбира от материала. С напредване на насищането на повърхността притокът на багрило се забавя и напълно се преустановява след установяване на равновесието, т.е. след като концентрацията на багрлото в разтвора и върху влакната, за достатъчно дълго време, остават непроменени. Този етап на багрилния процес силно се влияе от раздвижването на багрилната баня.

Втората фаза е мигновен процес - багрилните частици се адсорбират от активните групи, разположени на повърхността на влакната. Количеството на адсорбираното багрило зависи от силата на междумолекулното взаимодействие, от ефективната повърхност на влакната, от концентрацията на багрлото и от температурата.

Дифузията на багрилните частици от повърхността във вътрешността на влакната се определя от голям брой фактори.

В практиката и в научните изследвания по-често се използва коефициент на дифузия, който представлява масата на веществото, преминало през единица напречно сечение за единица време при концентрационен градиент единица. Багрлото преминава от местата с по-висока към местата с по-ниска концентрация, съответно от повърхността към вътрешността на влакното. В процеса на багрнето концентрационният градиент се променя, вследствие на нарастване на концентрацията на багрлото в масата на влакното в сравнение с тази на повърхността му или в разтвора.

Повишаването на температурата води до нарастване скоростта на дифузията. Това се дължи на повишаване на кинетичната енергия и следователно - на

подвижността на багрилните частици и на увеличаване на честотата и амплитудата на топлинните трептения на макромолекулите, които изграждат влакната, което води и до нарастване на диаметъра на порите.

От казаното става ясно, че дифузията като скоростоопределящ етап има голямо практическо значение за ефективността на багренето. Наред с дифузионния коефициент и температурата, скоростта на багренето зависи, както от структурата на влакната и степента на набъбването им, така и от размерите на багрилните частици. В този смисъл един от начините за ускоряване на процеса е пълното разрушаване на багрилните агрегати, които съществуват в разтворите, особено на багрилата с по-висока молекулна маса и по-сложен строеж.

Последната фаза на багрилния процес е трайното свързване на багрилото с полимера. Тя трудно може да се отдели като самостоятелна, тъй като силите на взаимодействие между багрилата и текстилните материали действат непрекъснато и определят, както адсорбцията, така и в най-голяма степен забавената дифузия. Движението на багрилните частици в материала, за разлика от дифузията в разтвора, е силно затруднено от способността на влакната да реагират с тях и колкото това взаимодействие е по-силно, толкова по-трудно се осъществява прехода към местата с по-ниска концентрация и изравняване на оцветяването.

В процеса на багрене на различните текстилни влакна, в зависимост от употребените багрила, могат да се осъществят сложни взаимодействия и да възникнат различни видове връзки, които ще бъдат споменати при конкретните случаи.

2. Машини и апарати за багрене

За постигане на равномерно оцветени текстилни материали е необходимо непрекъснато движение на материала спрямо багрилния разтвор. В практиката се използва, както движение на материала в неподвижна баня или движение на разтвора в неподвижния материал, така и едновременно движение на банята и материала. Обикновено като машина за багрене се означава устройство, в което на лице е движение на багрилния разтвор, а материалът може да се движи или остава неподвижен, докато при апаратите за багрене неподвижният материал се обработва с непрекъснато циркулиращ разтвор. Машините и апаратите за багрене могат да се използват и за провеждането на други облагородителни операции, като пране, обработка с апретиращи средства и т.н. В съвременното изпълнение тези съоръжения се изработват изключително от неръждаема стомана, а в миналото най-често се е използвало дърво.

Основните части на всяко съоръжение за багрене са:

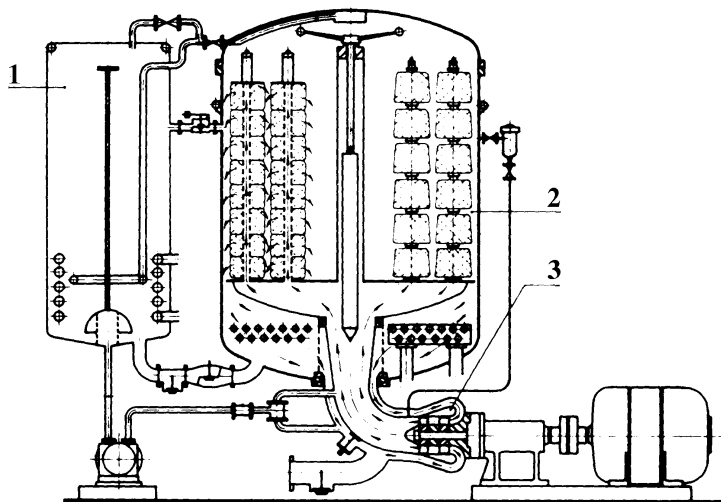
- а). съд за поставяне на багрилния разтвор;
- б). съд за поставяне на материала;
- в). съоръжение за движение на разтвора или материала.

В различните конструкции тези съставни части имат съответно конструктивно решение, съобразно предназначението и производителността си. Основно изискване към всички конструкции е равномерното относително движение на материала и банята. Това се постига с помощта на въртящи се хаспели, навиване от валеж на валеж или интензивна циркулация на багрилния разтвор, придвижван с подходящи помпи с периодично обръщане на посоките. При т.нар.

дюзови машини, преминаващият през тясна дюза багрилен разтвор увлича и движи със себе си материалът подложен на багрене.

Текстилни материали на всеки етап на тяхната преработка (влакна, кабел, прежди, трикотажни или тъкани платове, готови изделия и т.н.) могат да бъдат обагрени, като се използват периодични или непрекъснати методи. Съобразно с това са конструирани различните видове багрилни съоръжения. По-долу са показани схематично някои типични представители на багрилни съоръжения, произвеждани в многобройни модификации и широко използвани в практиката.

На фиг.4.5. се вижда апарат за багрене на прежди на бобини. Трите основни съставни части са: съд за багрилния разтвор - (1); материалоносач, на който се подреждат бобините - (2); помпа, задвижваща банята - (3).



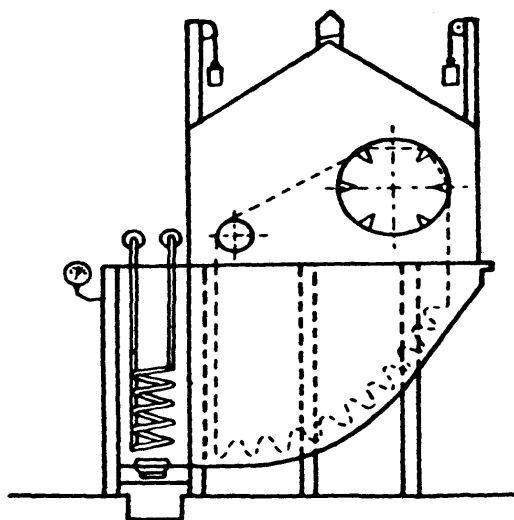
фиг.4.5. Апарат за багрене на прежди на бобини

Схема на хаспел апарат, предназначен за багрене на платове, чувствителни на опъване, е показана на фиг.4.6. В тези широко разпространени съоръжения движението на материала в багрилната баня се осъществява посредством цилиндрични или елипсоидни хаспели. При този тип апарати се работи с висок течностен коефициент (по-често се употребява “модул на банята”). При т.нар. дълги модули съотношението варира в порядъка 1:20-1:100, за разлика от джигерите, където той е 1:3-1:5 (максимално до 1:10).

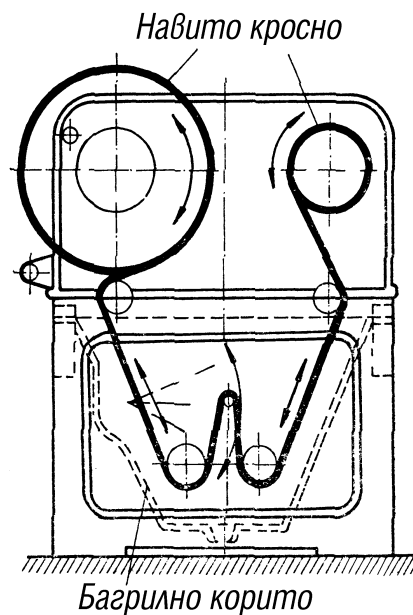
Джигерът (фиг.4.7.) е широко използван апарат за периодично багрене на тъкани в широко състояние. При него платът преминава през багрилната баня, от един валеж на друг, при непрекъсната смяна на посоката на движение.

В последните години сериозно разпространение получиха дюзовите багрилни машини, наричани много често джетмашини, които могат да се използват почти за всички видове плетени и тъкани изделия, в т.ч. и такива, изработени от обемирани прежди и текстурирани коприни. Принципът на действие на тези машини е осъществяването на движение на материала, под формата на непрекъснато въже, едновременно с багрилната баня, която се впръсква през специално конструирани дюзи. Циркулацията на разтвора, а с него и на текстилния материал, е интензивно (60-120 m/min) без с това на текстила да се нанасят механични повреди. Принципна схема на дюзова багрилна машина и

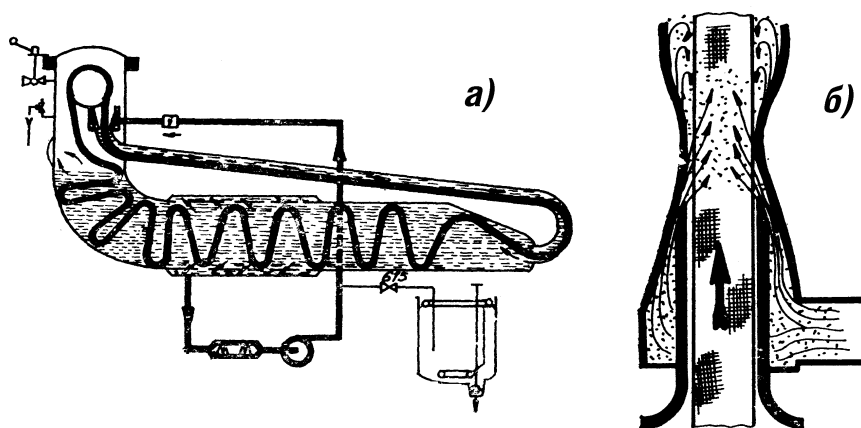
схема на действието на дюзата са показани на фиг.4.8.



Фиг. 4.6. Хаспел апарат



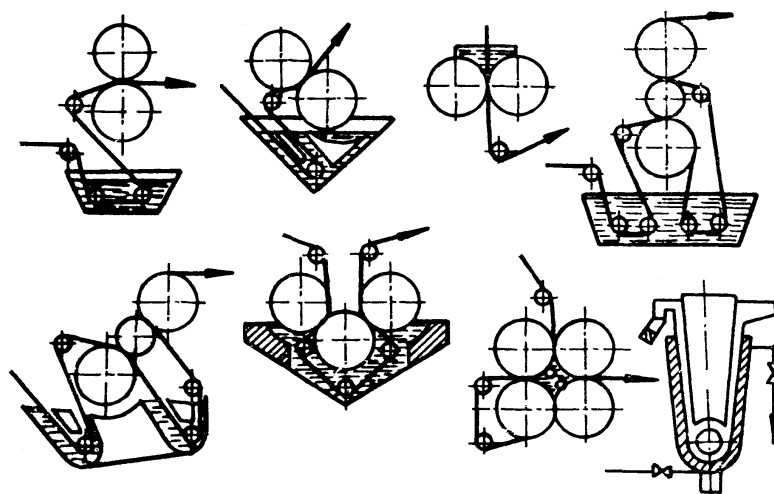
Фиг. 4.7. Джигер



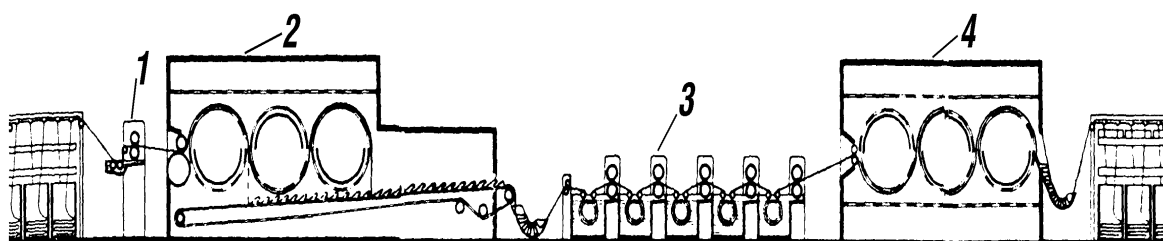
фиг.4.8. Дюзова багрилна машина и схема на действието на дюзата

Съвременните непрекъснати методи за багрене почиват на пропиване на материала в широко състояние и подходяща степен на изстискване и следващо фиксиране на багрилата чрез подходящо третиране, напр. запарване, нагряване с горещ въздух или отлежаване при стайна температура. Всички агрегати за непрекъснато багрене съдържат фулар, като устройство за нанасяне на багрилния разтвор върху материала. Фуларът се състои от метално корито, с монтирани в него направляващи ролки, където се поставя багрилния разтвор и изстисквателни валащи. В зависимост от броя на изстисквателните валащи и тяхното разположение се предлагат различни конструкции фулари, някои от които схематично са показани на фиг.4.9.

Агрегатите за поточно багрене съдържат задължително агрегирани: багрilen фулар за напояване на платовете с багрilen разтвор (1); съоръжение за сушене, запарване или термозолиране (2), пералня (3) и сушилня (4) (фиг.4.10.).



Фиг.4.9. Фулар



Фиг.4.10.Схема на агрегат за непрекъснато багрене.

3. Багрене на текстил от целулозни влакна

Целулозните текстилни материали, поради вече описаните структура и свойства на изграждащата ги целулоза, могат да бъдат обагрени с различни класи багрила, като: директни, реактивни, кюпни, серни, проявни и др. Това е възможно поради високата степен на набъбване на влакната и благоприятното регулярно разположение на страничните хидроксидни групи в целулозата. Набъбването на влакната във водна среда облекчава дифузията на багрилата, особено на такива с по-големи молекули, а редуващите се хидроксидни групи са необходимите активни центрове за адсорбция или химично свързване на багрила с различни отнасяния. Багренето на текстил от целулозни материали е процес, който е изучен в детайли, което е позволило създаването и използването на модерни високопроизводителни методи, осигуряващи високо качество и ефективност на текстилните предприятия.

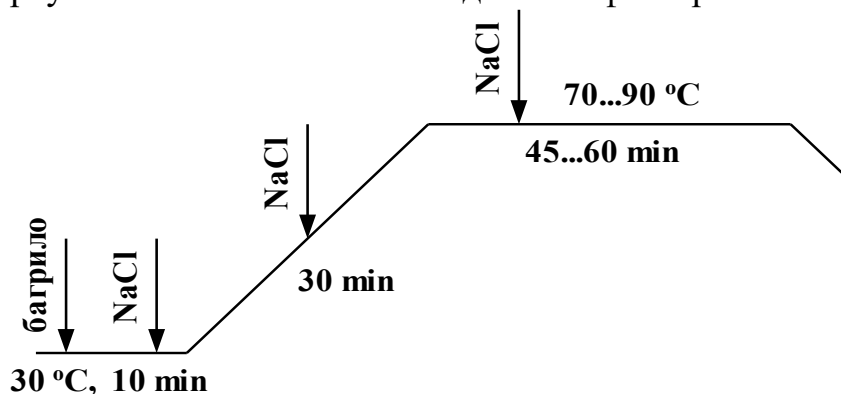
3.1. Багрене с директни багрила

Директните багрила притежават свойството да обагрят целулозните текстилни материали непосредствено, без предварителна обработка или специални добавки, т.е. притежават сродство (много често се използват още афинитет или субстантивност) към влакната и поради това задоволително се извличат от материала. Това определя и съвършено опростен начин на работа и запазване на механичните и хигиенните свойства на влакната. Заедно това директните багрила са със сравнително ниски цени, имат представители в цялата цвятова гама и дават възможност за получаването на равномерни оцветявания в бледи и

наситени цветове. Основният недостатък на директните багрила е сравнително ниската устойчивост на мокри обработки (пране, вода, пот и др.) и светлина. Предлагат се и т.нар. светоустойчиви марки, които се отличават с повишена устойчивост на светлина. Предложени са и методи за подобряване устойчивостта на пране и пот.

По-голямата част от директните багрила са азо-производни, но има представители и от други групи, например антрахинонови. Асортиментът им силно намаля в последните години, тъй като поради вредно действие на някои от компонентите на синтеза им, производството на много представители на тази група багрила беше преустановено. Директните багрила са разтворими във вода, което се обуславя от наличието в молекулата им на сулфо- или карбокси групи. Това обаче ги прави чувствителни на твърда вода, поради възможността за образуване на съответните калциеви или магнезиеви соли. Разтворимостта зависи от химичния строеж и концентрацията на багрилото, от рН на средата, от присъствието на електролит, от температурата и др. Във водна среда директните багрила се дисоциират на багрилен анион и натриев катион и образуват сложни системи, които в зависимост от условията на разтваряне се доближават до истински или колоидни разтвори. Разтворимостта нараства в слабо алкална среда, в която влакната набъбват добре и с това се подобрява дифузията в тяхната маса. Върху степента на извличане на директните багрила съществено влияние имат температурата, вида и концентрацията на електролита, концентрацията на багрилото в разтвора и природата на влакната, които се подлагат на багрене.

Багрено с директни багрила се провежда предимно по периодичен начин. Както се вижда от показаната схема (фиг.4.11.), текстилният материал се поставя в багрилна баня, съдържаща разтвореното багрило. След раздвижване от 5-10 min температурата бавно се повишава, така че в продължение на 20-30 min да достигне 70-90°C. При тази температура се багри 45-60 min, като на определени интервали се добавят около 10-25% натриев хлорид или натриев сулфат. Количеството на багрилото варира в широки граници от 0,01 до 3 и повече процента. Дозирането на багрилата и другите добавки, при периодичните методи за багрене, става в проценти спрямо масата на материала, който се подлага на багрене. Тази обща схема на багрилния процес е установена в резултат на проучване на влиянието на отделните фактори.



фиг.4.11 Схема на багрене с директни багрила

Температурата е един от основните фактори, с които може да се регулира протичането на адсорбционните и дифузионните процеси при багрнето с директни багрила. Като правило повишаването на температурата ускорява дифузията, но забавя протичането на адсорбцията. Багрилата с по-голяма молекулна маса, които притежават по-високо сродство към целулозните влакна, се адсорбират бързо, но дифундират бавно във вътрешността на влакната. Обратно багрилата с по-малка молекулна маса дифундират по-лесно и с това осигуряват получаването на по-равномерни оцветявания. В зависимост от съотношението между скоростта на адсорбционните и дифузионните процеси, различните представители на директните багрила се характеризират със своя оптимална температура на багрне, която във всички случаи е под 100°C.

Багрила, които при разтварянето си образуват разтвори близки до молекулните, се характеризират с по-висока скорост на дифузия и оптималната температура на багрне е около 50-70°C. Подходящата температура на багрне за багрила, които образуват колоидни разтвори, или близки до тях, е по-висока и е между 80-95°C. Повишаване на температурата над оптималната е съпроводено с десорбция на багрилото в разтвора и намаляване на интензивността на оцветяването. Именно поради тази причина багрнето с директни багрила се провежда в температурния интервал 60-85°C, като се отчитат особеностите на употребените багрила.

Съдържанието на електролит в багрилната баня също има важно значение за по-пълното извличане на багрилата и получаването на равномерни оцветявания. За да се разбере ролята на електролита трябва да се има предвид факта, че повърхността на целулозните влакна, потопени във вода, има отрицателен заряд. Това отрицателно натоварване се дължи на наличието в молекулата на целулозата на дисоцииращи се групи с преобладаваща отрицателна дисоциация. Величината на този товар не е особено голяма и очевидно зависи от природата на влакната и особено много от деструктивните окислителни процеси на предварителната подготовка.

Следователно отрицателно заредената повърхност ще възпрепятства тяхната адсорбция. Добавката на неутрален електролит намалява електростатичното отблъскване между багрилните йони и повърхността на влакната и с това улеснява протичането на багрнето. В практиката се използват натриев сулфат - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова сол) или натриев хлорид - NaCl (готварска сол). Добавката на неутрален електролит способства за усиляване агрегирането на багрилните частици, с което влияе в различна степен върху извличането на багрилата и получените устойчивости. Ето защо е необходимо да се работи с оптимално количество неутрален електролит, определено за конкретните условия на багрнето.

С увеличаване на концентрацията на багрилото в багрилния разтвор абсолютното количество фиксирано багрило нараства, а относителното - намалява, т.е. извличането на директните багрила от по-разредени разтвори е по-голямо, отколкото от по-концентрирани. Директните багрила по правило не се извличат пълно от багрилната баня, което налага работа с по-концентрирани разтвори и използването на остатъчни бани.

Природата на влакната при багрене с директни багрила оказва съществено влияние върху протичането на отделните фази на багрилния процес. Хидратцелулозните влакна (вискозни, медно-амонячни и др.) се характеризират със силно развита вътрешна повърхност, което обуславя и по-ясно изразени адсорбционни свойства, в сравнение с памучните и ликовите влакна. Заедно с това влакната от регенерирана целулоза набъбват значително повече. Ето защо те извличат от багрилната баня повече багрило и се оцветяват по-интензивно, отколкото памучните и ленени влакна, обагрени при същите условия. Бързата адсорбция на сравнително големи количества багрило върху повърхността на материала е съпроводено с реална опасност от получаване на неравномерни оцветявания. По тази причина текстил от хидратцелулозни и мерсеризирани памучни материали трябва да се багри много внимателно и в присъствие на подходящи спомагателни средства, които забавят извличането на багрилата.

В зависимост от химичния строеж скоростта на извличане и способността за изравняване на първоначално получени неравномерности за отделните представители е различна. По тези показатели директните багрила условно се разделят на две групи: бързо и бавно извличащи. В практиката най-често се работи със смес от две или повече багрила, което налага използването на багрила с еднакви или близки багрилни отнасяния.

Багрене по непрекъснати методи с директни багрила е възможно, но се прилага сравнително рядко. Причина за това са ниските устойчивости на получените оцветявания, които не удовлетворяват изискванията в това отношение за повечето от масовите артикули. Същността на поточните методи за багрене се състои в пропиване на платовете на фулар с разтвор на багрилото, сушене и следващо запарване с помощта на наситена пара. Поради сравнително бавната си дифузия директните багрила изискват продължителен престой в запарната камера.

Повишаване на устойчивостите на оцветяванията с директни багрила се налага твърде често, за да може поне отчасти да се отстрани основния недостатък на тези багрила. Известни са много начини за това, но никой от тях няма универсално действие спрямо всички багрила от този клас. В настоящия момент почти единствено приложение има използването на катионни предкондензати и отчасти - на метални соли, но в недалечното миналото са се прилагали други методи като: заздравяване с формалдехид, чрез диазотиране и последващо купелуване и др.

Заздравяването с метални соли почива на възможността на багрилата да образуват метални комплекси. Това обаче е възможно само при определено разположение на заместителите в багрилната молекула, което не е присъщо на голям брой представители. Този начин на работа се състои в обработка на вече обагрения текстил с разтвори на медни или хромови соли и следващо сушене. Постига се не лош ефект на подобрени устойчивости, включително и на светлина, но заедно с това се наблюдава замътняване на тона и дори промяна на нюанса.

В последните години, почти изключително за повишаване на устойчивостите на мокри обработки, се използват катионни кондензационни про-

дукти, които образуват с багрилните аниони неразтворими съединения.

Предложени са редица продукти, но най-голямо значение имат водоразтворими солеобразуващи смоли, изградени на основата на кондензационни продукти на аминокъдържащи съединения, като например, меламина, дициандиамид и др. При добавка на медна сол се постига и известно подобряване на устойчивостта на светлина.

3.2. Багрене с кюпни багрила

Кюпните багрила намират широко приложение за багрене на текстил от памук, лен и други ликови влакна, хидратцелулозни влакна и смесите им с полиестерни влакна. Този клас багрила се характеризира с изключителни колористични качества, като ярки оцветявания в целия цветови спектър и изключително високи устойчивости на светлина, мокри обработки, хлор, вулканизация и т.н. Кюпните багрила са две големи групи: индигоидни и полициклокетоннови (антрахинонови).

Кюпните багрила са неразтворими във вода и не могат да оцветяват непосредствено текстилните материали. Сродство към целулозата има натриевата сол на редуцираната форма, която в процеса на багрене има поведението на директните багрила, адсорбира се от влакната и след окисление на въздуха или от друг окислител, образува върху влакното неразтворимо багрило. Следователно, за да може да се реализира багренето, е необходимо багрилото да се редуцира в алкална среда и да се получи натриевата сол на т.нар. левкоформа. Редукцията протича за сметка на съдържащите се карбонилни групи и може да се осъществи с най-различни редуктори по схемата:

Отделните представители на кюпните багрила се редуцират при различна температура и в присъствие на променливи количества натриева основа, което се дължи на специфичните свойства на багрилата съобразно молекулната им маса, броя на карбонилните групи и др. Левкоформата има цвят, който е различен от този на кюпното багрило. Величината на сродството на левкоформата към целулозния материал се определя от наличието на реакционспособни групи, които образуват с целулозата водородни и вандервалсови връзки. В процеса на багрене адсорбираната натриева сол на левкоформата на кюпното багрило дифундира в масата на влакната и чрез хидролиза и окисление преминава в изходната неразтворима форма на багрилото.

3.2.1. Периодични методи за багрене с кюпни багрила

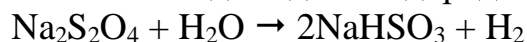
Алкално-редукционен метод. Този метод има най-широко приложение в практиката при багрене на целулозни материали с кюпни багрила, особено в случаите на периодичен процес.

Процедурата обхваща следните отделни фази:

- редуциране на неразтворимото багрило в алкална среда и получаване на разтворима във вода натриева сол на левкоформата на багрилото;
- адсорбция на натриевата сол на левкоформата и дифузия в масата на влакната;
- окисление на левкоформата и преминаването ѝ в неразтворима форма;

- изпиране за отстраняване на нефиксираното багрило.

Кюпните багрила се предлагат на пазара във вид на фино дисперсни прахове (съдържание на багрилна субстанция 40-50%) или багрилни пасти (15-20%). Получаването на редуцираната форма става с помощта на натриев хидросулфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), който във вода отделя водород съгласно схемата:



Условията за багрене се определят от химичния строеж на багрилата и се различават при отделните представители по количеството на използваната натриева основа и температурата. Полициклокетоновите багрила се разделят на четири групи, които работят при следните условия:

- IK - студен метод: температура 20-25°C, съдържание на натриева основа 2,5-3,5 g/l и високо съдържание на електролит 7-20 g/l;
- IW - топъл метод: 40-50°C, NaOH - 3,5-4,5 g/l, електролит 5-15 g/l;
- IN - нормален метод: 50-60°C, NaOH - 5,0-6,5 g/l, без електролит; *Isp - специален метод: 65-75°C, NaOH - 10-13 g/l, без електролит.

Индигоидните багрила работят при по-меки условия, по-близки до IK - метода.

Точните количества на добавките и стойностите на препоръчваната температура се дават за всяко багрило от производителя.

Приготвянето на разтвора на редуцираното кюпно багрило може да стане направо в багрилната баня, където се поставят необходимите количества редуктор, натриева основа и евентуално - електролит. При по-трудно редуциращи се багрила и такива предлагани в по-грубо дисперсна форма се предпочита редуциране в отделен съд, т.нар. "кюп-майка", където багрилото се разтваря с около 2/3 от необходимите добавки и след това се излива в багрилната баня, където се поставя останалата една трета.

Багренето обикновено продължава 45-60 min, като се внимава материалът винаги да е под нивото на банята, за да се избегне преждевременното окисляване на левкоформата. За целта е необходимо и периодично добавяне в банята на допълнителни количества редуктор. За правилното протичане на процеса и пълното редуциране на багрилото най-важната индикация е цветът на разтвора и неговата бистрота. Левкоформата на индигоидните багрила е златисто жълта, а тази на полициклокетоновите е с различен цвят, но винаги по-тъмен от този на нередуцираното багрило.

След завършване на багренето материалът се оставя на въздуха около 10 min за окисляване и възвръщане на цвета на изходното неразтворимо багрило. Този етап от цялостния процес на багрене е много важен и до голяма степен осигурява високото качество на багренето. Окислителният процес за всички багрила е принципно еднакъв и се свежда до превръщането на разтворимата форма на багрилото в неразтворима. Независимо от това при различните багрила се наблюдава известно различие в скоростта на окисление. В някои случаи окислението от въздушния кислород не е достатъчно и е необходимо допълнително третиране с разтвор на подходящ окислител, например водороден пероксид или калиев бихромат.

Непосредствено след окислението материалът се подлага на щателно из-

пиране, първоначално с топла вода, а след това със сапун или друго перилно средство при врене. Тази операция цели отстраняването на несвързаното багрило и има важно значение за получаването на брилянтни цветове и високи устойчивости, особено на триене, където е и най-слабото място на къпните багрила.

При багрено с къпни багрила трудно се осъществява равномерното разпределение на багрилото в цялата маса на влакната. Големият молекулен обем и високото сродство към целулозата на левкоформата силно затруднява дифузията и в повечето случаи се наблюдава вече споменатото “кръгово обагряне”. Това е предпоставка и за трудности при получаването на равномерни оцветявания, което е накарало специалистите да търсят други методи за багрене, с които да се елиминират споменатите неудачи.

Суспензионен метод за багрене. Този метод стана възможен след като бяха предложени на пазара високо дисперсни марки къпни багрила, които е възможно да бъдат нанесени върху текстилните материали от водни дисперсии. По такъв начин се отстранява влиянието на сродството на левкоформата, което благоприятства равномерното разпределение на багрилните частици. Първоначално се приготвя суспензия на багрилото и диспергатор, в която материалът се третира в продължение на 30 min при 50°C и се изцежда до 100% влажност. Редукцията, и на практика свързването на багрилото с целулозния материал, става в проявителен разтвор, който съдържа: натриева основа (20 ml/l 32%), редуктор - натриев хидросулфит (10 g/l), електролит - натриев хлорид (30 g/l) и диспергатор (2 g/l) за около 30 min. Следва окисление и изпиране както при алкално-редукционния метод.

В друга модификация се използва дисперсия на левкокиселината и проявяването става в разтвор на натриева основа.

3.2.2. Непрекъснати (поточни) методи за багрене с къпни багрила

Непрекъснат алкално-редукционен метод. Този метод се прилага за багрене в светли тонове на платове от памук, лен и техни смеси с полиестерни влакна. Както и при периодичния метод, първоначално се приготвя багрилен къп-майка, след което той се разрежда до необходимия обем с вода, съдържаща хидросулфит и натриева основа, който разтвор се поставя в коритото на фулара. След пропиване на фулар, при съответната степен на изстискване, материалът се сушива и запарва с наситена пара. Следва окисление и изпиране.

Непрекъснат суспензионен метод. Този метод се отличава с висока производителност и осигурява получаването на оцветявания с много добра равномерност. Тези негови предимства го правят най-разпространеният поточен метод за багрене с къпни багрила на целулозни влакна и техни смеси с полиестерни.

Състои се от следните последователни фази:

- напояване на фулар със суспензия, съдържаща багрило от типа ултра-дисперс и мокрител (например, 5-20 g/l багрило и 2-3 g/l мокрител) при 40-70°C;
- сушене с горещ въздух при 100°C;
- охлаждане;
- напояване на фулар с алкален разтвор на хидросулфит, съдържащ:

натриева основа - 20 g/l, натриев хидросулфит - 40 g/l, натриев хлорид - 20 g/l, мокрител - 2 g/l. Температура 20°C, двукратно изстискване до 100% влажност;

- запарване с наситена пара при 100°C, 2-3 min;
- охлаждане със студена вода;
- окисление с разтвор на водороден пероксид (100%) - 3 g/l при температура 80°C, 1-2 min;
- пране с гореща вода (60°C) 1-2 min;
- пране със сапун (5 g/l), 95°C, 2-3 min;
- пране с гореща вода (60°C), 1-2 min;
- изстискване и сушене.

За първата фаза се използват дву- или тривалечни фулари с двукратно изстискване (около 100%) за осигуряване на равномерно проникване на багрилната дисперсия в целия материал.

Посочените количества на багрилото, натриевата основа, хидросулфита, другите добавки, а също температурата, степента на изстискване и времето на престой в багрилния агрегат се променят в зависимост от материала, който се багри, използваните багрила и конструкцията на агрегата.

Описаният по-горе суспензионен метод често се означава и като пигментен и по своята същност е двуфазен, тъй като багрилото и редукторът се нанасят в два отделни етапа. Разработен е и еднофазен суспензионен метод, при който багрилото и редукторът се нанасят, върху текстилния материал, едновременно, но задължително при стайна температура. Като редуктор се използва тиокарбамид, който при тази температура има много нисък, а при 90-100°C - много висок редукционен потенциал. След напояване със суспензия на багрилото, тиокарбамид и натриева основа, материалът се запарва при 100°C 2-3 min и се обработва както при двуфазния метод.

3.3. Багрене с разтворими във вода форми на кюпните багрила

Разтворимите форми на кюпните багрила притежават сродство към целулозните и белтъчните влакна, което до голяма степен облекчава багрилния процес. Извличането на тези багрила от целулозните материали е ниско, поради което използването им е оправдано за получаването на оцветявания в светли пастелни тонове и то главно - по поточни методи. Като се добави и сравнително високата им цена става ясно защо те се използват само при определени артикули, например платове за ризи и блузи, където се изисква много висока устойчивост на пране. При смеси на памук или други целулозни влакна разтворимите форми на кюпните багрила са особено подходящи за оцветяване на целулозния компонент.

При всички използвани методи багренето с тези багрила се осъществява в две фази: нанасяне на багрилото върху текстилния материал от неутрален или слабо алкален разтвор и проявяване, при което се разрушава естера на съответната левкоформа и върху влакното се фиксира изходното кюпно багрило.

При периодичните методи материалът се обработва при 80°C в разтвор на

багрило, който съдържа известни количества стабилизирани редуктори за предотвратяване на окислението на багрилото в банята. Багрнето продължава 45-60 min, след което материалът се изстиска и багрилото се проявява в баня, съдържаща окислител (най-често калиев бихромат) и оцетна киселина. Проявяването се извършва при 85°C. Следва щателно изпиране с перилно средство и пълно неутрализиране на киселината.

Много разпространен е нитритният метод за багрене. При него разтворът на багрилото съдържа още натриев нитрит и амоняк, т.е. багрнето се провежда в присъствие на окислител в алкална среда, а проявяването става в разтвор на сярна киселина. Нитритният метод има голямо значение при поточното багрене с разтворимите форми. В този случай платовете се напояват на фулар при 50°C с разтвор, съдържащ: x g/l багрило, 2 g/l 25% амоняк, 10 g/l 85% натриев нитрит (NaNO₂) и мокрител. След напояването плата се суши и се прекарва през втори фулар, в банята на които е поставен разтвор на сярна киселина (30 g/l). Необходимо е във фулара да се осигури контакт на материала с разтвора не по-малко от 20 s. Следва въздушен пасаж (около 60 s), промиване с вода и пране на горещо с перилно средство. Методът има и друга модификация, при която като окислител се използва натриев хлорат и проявяването става чрез запарване.

3.4. Багрене с реактивни багрила

Реактивните багрила съдържат в молекулата си реакционноспособни групи, които в условията на багрене реагират с хидрокси групите на целулозата и образуват стабилна химична връзка. Следователно те се фиксират трайно върху влакната без да е необходимо усложняване на багрилната молекула с цел по-високо сродство, респ. по-добри устойчивости. По тази причина реактивните багрила се отличават с по-малки молекули, което обуславя по-ярки цветове и по-висока скорост на дифузия. Багрнето с реактивни багрила може условно да се раздели на две фази - багрене и образуване на химична връзка. При периодичните методи тези два процеса трудно могат да се разделят, което в същност се явява недостатък на тези багрила, тъй като наред с реакцията с хидрокси групите на целулозата не може да се избегне и хидролизата на багрилата. По принцип реактивните багрила имат нисък афинитет към влакната, което ги прави по-пригодни за багрене по полу- и напълно непрекъснати методи за багрене, където двете фази могат да се разделят и до голяма степен да се предотврати реакцията с водата, която протича по идентичен механизъм на свързването с целулозата.

Хидролизираното багрило изгубва способността си да се свързва с материала и останало механично закрепено върху него рязко влошава устойчивостите на мокри обработки. Затова при всички методи за багрене се вземат мерки за намаляване на хидролизата и след багрнето се извършва пране с перилно средство за пълното отстраняване на хидролизираното багрило.

Химичното взаимодействие между реакционноспособните групи на багрилото и хидрокси групите на целулозата протича само в алкална среда. С други думи от рН на средата зависи количеството на фиксираното багрило. На практика, обаче алкалността на средата не трябва да бъде много висока, тъй

като това довежда до бърза хидролиза на багрилото и неговото преминаване в неактивна форма. По този начин багрилото не само не се използва рационално, но и силно се влошават показателите на обагрянето. Обикновено, в началните периоди на багрнето, в разтвора не се поставя алкално средство. По този начин се постига равномерно разпределение на багрилото в масата на влакното без опасност от хидролиза и едва когато багрилният процес е напреднал достатъчно с добавка на алкали се осъществява фиксирането на багрилото. Тази особеност на реактивните багрила ги прави особено подходящи за багрне по полу- и непрекъснати високопроизводителни методи. Като алкални средства най-често се употребяват натриев карбонат или натриева основа. Изборът на алкален агент зависи от вида на багрилото и материала и от използвания начин на багрне.

Реактивните багрила притежават ниско средство спрямо целулозните влакна, поради което тяхното по-пълно извличане от материала, особено при периодичните методи на багрне, може да се осъществи с добавката на значителни количества неутрален електролит. Използва се готварска сол в концентрации от порядъка на 20-200 g/l. Незадоволителната степен на извличане на реактивните багрила е причината да се предпочита използването им главно за багрне по методите, при които багрилният разтвор се нанася с помощта на фулар и при печатането. В последните години на пазара се появиха нови марки багрила със засилен афинитет, специално пригодени за багрне на отделни бройки текстилни изделия в периодично действащи апарати.

Първите реактивни багрила, които бяха дихлортриазинови, притежаваха извънредно висока реакционна способност и багреха при стайна температура. Поради високата степен на хидролиза тези багрила не намериха приложение и бяха заменени с такива с редуцирана активност. Това намали степента на хидролиза и даде възможност чрез повишаване на температурата да се ускори дифузията в масата на влакната. Съвременните марки реактивни багрила работят в широк диапазон на температурата, като нейните точни стойности зависят от избраните условия.

3.4.1. Периодичен метод за багрне с реактивни багрила

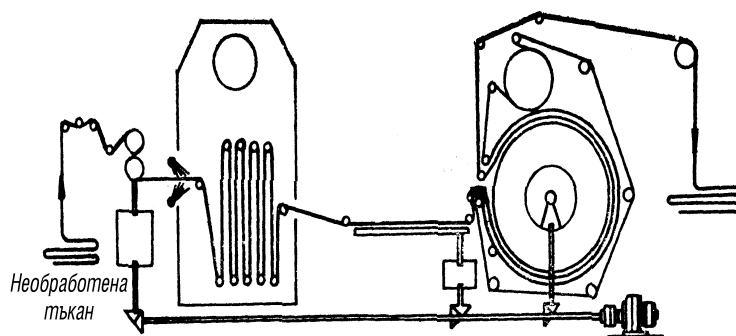
По принцип при периодичното багрне могат да се използват всички видове реактивни багрила, като условията (pH, температура, количество на електролита, продължителност и др.) се определят от средството и реакционната способност на използваното багрило. Една обща схема на багрилния процес наподобява тази показана при директните багрила, но предвижда добавка на алкални средства в известен период след началото на процеса. Багрнето започва при ниска температура, която постепенно се повишава до предписаните стойности (40-80°C). В този интервал от време (около 30 min) се добавя на порции неутралния електролит. След достигане на необходимата температура също така на порции се добавя алкалното средство (5-15 g/l) и багрнето продължава още 30-45 min. След това банята се изпуска и материалът щателно се изпира, отначало със студена, а след това с гореща вода (80°C), съдържаща перилно средство.

3.4.2. Полуточни методи за багрене с реактивни багрила

Тези методи намират широко приложение, поради редица предимства, като сравнително висока производителност, равномерни, свежи и устойчиви оцветявания и възможности за по-гъвкава организация на производството. Използват се за багрене на по-малки еднотипни партии памучни или ленени платове и техни смеси с полиестерни влакна. По принцип тези методи могат да се прилагат при всички багрила, използвани при оцветяването на целулозни материали, но в действителност се прилагат само при реактивните багрила. Тук значение за практиката имат два метода: пед-рол и фулардиране - студено отлежаване.

Метод пед-рол.

Багренето по този метод се осъществява на агрегат, показан на фиг.4.13., комплектуван от: фулар, компенсатор, камера за облъчване с инфрачервени лъчи или друго нагревно устройство и подвижна запарна камера, оформена като затворена количка.



Фиг. 4.13. Метод пед-рол

Платът се фулардира с разтвор на багрилото, съдържащ и необходимите алкали, след което постъпва в загряващата секция и от там - в подвижната запарна камера, където се навива на руло върху перфориран метален цилиндър. Запарната камера на релси се отделя от агрегата и на нейно място се поставя нова количка за навиване на руло. Навитият на цилиндър плат се запарва, отделно от агрегата, с пара, която се вкарва през цилиндъра отвътре навън през цялата камера. През време на запарването рулото с плата се привежда в бавно въртене, за избягване на стичане и получаване на неравномерни оцветявания. След запарването платовете се подлагат на пране и сушене.

Метод "фулардиране-студено отлежаване".

Този метод е съвършено опростен и дава отлични резултати по отношение възпроизводимост и качествено обагряне, на малки и големи партии. При добра организация на производството осигурява и достатъчно висока производителност. Същността на метода се състои в продължително престояване на напоените с багрило платове при обикновена температура. При тези условия дифузията на багрилото протича бавно и за нейното осъществяване и свързването на багрилото е необходимо продължително време. Този начин на работа осигурява равномерни оцветявания, минимална степен на хидролиза на багрилото и икономия на енергия.

Разтворът, с който се фулардира текстилният материал, съдържа багрило, калцинирана сода (10 g/l) и голямо количество карбамид (100 g/l). Последният е необходим за подобряване разтворимостта на багрилото. Фулардира се с изстискване до 80% остатъчна влажност при 20-30°C, след което платът се навива на руло, завива се с полиетиленово фолио и се оставя да престои при стайна температура 6-36 h. Продължителността на престояването зависи от концентрацията на багрилото, респ. от желания интензитет на цвета. След отлежаването материалът се пере със студена и гореща (90°C) вода, съдържаща перилно средство, изплаква се отново със студена вода и се суши.

Възможно е прилагането на топло отлежаване, при което материалът се пропива на фулар при 60-70°C и отлежава в специални камери при 100°C. Времето на отлежаване се намалява до 1-3 h. Тази модификация на метода има по-ограничено приложение, тъй като не предлага съществени предимства.

3.4.3. Непрекъснати (поточни) методи за багрене с реактивни багрила

Непрекъснатите методи за багрене, наред с високата си производителност, осигуряват и много добро качество на обагренията. При всички варианти последователните фази на процеса са:

- напояване на материала с разтвор на багрилото;
- изстискване до определена влажност;
- термична обработка за фиксиране на багрилото;
- пране за отстраняване на несвързаното багрило.

Поточните методи за багрене с реактивни багрила са еднобанни (еднофазни) и двубанни (двуфазни).

В състава на агрегат за непрекъснато багрене влизат:

а).фулар за напояване с багрилен разтвор. Работи се обикновено с 3-4 валични фулари, а степента на изстискване е 80-100%;

б).въздушна сушилна, интензивен тип за изсушаване на напоения с багрилен разтвор плат. Изсушаването е необходимо за подобряване на трайностните показатели на обагрения материал;

в).въздушен пасаж, който свързва двете части на агрегата;

г).втори фулар, който се използва за третиране на материала с химикали за фиксиране на багрилото при двуфазните методи;

д).запарна камера, в която плата се обработва при 102-105°C с наситена пара;

е).широкоперална машина с 6 до 12 корита за изпиране и отстраняване на хидролизираното багрило.

Еднобанен метод за багрене с реактивни багрила.

При този метод материалът се напоява с разтвор на багрило, който съдържа всички компоненти, които са необходими за нормалното багрене и фиксиране на багрилото. Разтворът за фулардирането съдържа багрило, натриев карбонат, карбамид и стъстител. След напояването платът се изстиска до 100%, запарва се 60-90 s в запарна камера при 102°C и се пере със студена и гореща вода с перилно средство.

Използва се и вариант, при който вместо запарване за фиксиране на багри-

лото се използва кратка (10-60 s) термична обработка при 140-180°C. Този начин на работа е много производителен и поради това много перспективен.

Двубанен фулар-запарен метод за багрене с реактивни багрила.

При двубанните методи е характерно това, че материалът се напоява на фулар с разтвор на багрилото и карбамид (50 g/l), изстиска се до 80% влажност, суши се при 80-90°C, а фиксирането на багрилото се постига чрез третиране във втори фулар с разтвор, съдържащ алкално средство - най-често натриева основа (2-20 g/l) и запарване с водна пара при 102-105°C в продължение на 15-60 s. След това материалът се пере за отстраняване на нефиксираното багрило.

3.5. Багрене с неразтворими азобагрила

Неразтворимите азобагрила, известни още като нафтолови, проявни или ледени, се образуват върху текстилния материал. Те осигуряват много ярки цветове с изключителна устойчивост на пране, която не може да се достигне от някоя друга класа багрила. Използват се главно за обагряне в ярки червени и сини цветове за артикули, за които е необходима висока устойчивост на пране или изваряване. Високата устойчивост на мокри обработки се постига благодарение на неразтворимостта на образуваните цветни съединения и възникване на силни водородни и вандервалсови връзки между тях и целулозните влакна. Този тип багрене може да се използва за оцветяване на влакна, прежди и платове.

Оцветяването се получава в резултат на образуването върху влакната на неразтворими цветни съединения. Реакцията на образуване на багрилото е известна като купелуване - взаимодействие на натриева сол на ароматен алкохол (азокомпонент) с диазотиран диамин (диазокомпонент).

Багренето с неразтворими азобагрила се осъществява в две отделни фази:

а).напояване с алкален разтвор на азокомпонента (нарича се грундиране или нафтолиране);

б).обработка в разтвор на диазокомпонента (диазониева сол), при което се образува багрилото (нарича се проявяване).

Грундирането (нафтолирането) се извършва с натриевите соли на съответните нафтоли, получени при разтваряне на съответния неразтворим нафтол в концентриран разтвор на натриева основа. Получаването на разтвора на нафтола в практиката става по два начина: горещ и студен.

Горещият начин за разтваряне на нафтолите се използва главно при багренето и печатането на тъкани. Нафтолят се смесва с диспергатор и предписаното количество натриева основа и се нагрява при 70-80°C до получаването на бистър жълт до жълто кафяв разтвор. След около 5-10 min концентрираният разтвор се разрежда с необходимото количество вода.

Студеният начин се прилага при багрене на прежди. Определено количество от нафтола се омокря с денатуриран спирт и към получената паста се добавя разтвор на предписаното количество натриева основа и се разбърква до получаването на бистър разтвор. След 10-15 min концентрираният разтвор се разрежда до необходимия обем с омекотена вода.

Проявяването на цвета става в друга баня, която съдържа съответната диа-

зониева сол. В миналото диазокомпонента се е получавал в текстилните предприятия чрез диазотиране на ароматни амини. Получените диазотирани амини са устойчиви при температура под 5°C, което налага охлаждане на разтворите с лед, от където идва едно от наименованията на тези багрила (ледени). В съвременната багрилна техника се използват готови стабилизирани разтворими във вода диазонинови соли, което свежда проявяването до обработка на грундирания материал в разтвор на съответната сол.

В зависимост от вида на материала отделните операции могат да се извършат на различни съоръжения и да се приложат периодични или непрекъснати методи. Във всички случаи, след проявяване на цвета, е необходимо пране с горещ сапунен разтвор или разтвор на синтетично перилно средство, за да се постигне желаната висока устойчивост на мокри обработки и триене. Правилно проведеното пране е особено важно и за постигане на ярки и равномерни оцветявания, тъй като образуването на багрилата е съпроводено с отлагане на частици от неразтворимо и не добре фиксирано багрило върху повърхността на влакната. Тези частици, които се задържат върху влакната главно с дисперсионни сили, отразяват светлината по различен начин и с това пречат за проявата на ярките и чисти цветове на свързаното багрило и сериозно влошават устойчивостта на триене и мокри обработки.

4. Багрене на текстил от протеинови влакна

Вълната и естествената коприна могат да се багрят с багрила от различни групи, но значение за практиката основно имат анионните багрила, които обагрят протеиновите влакна в кисела среда.

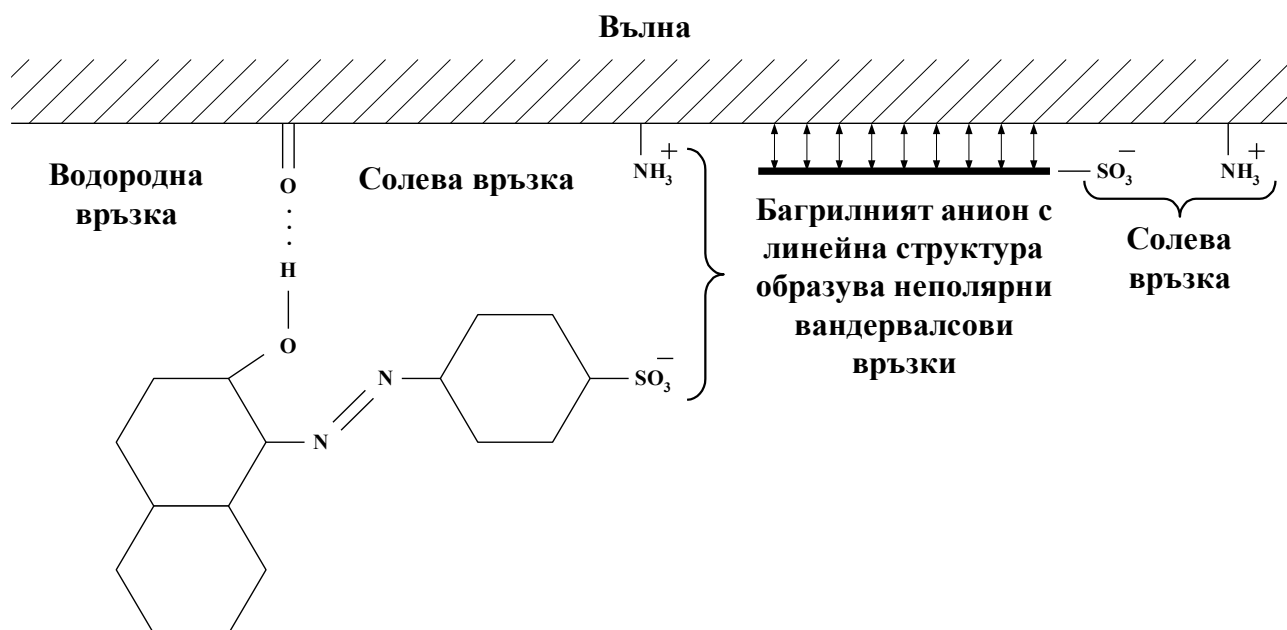
4.1. Багрене с кисели багрила

В присъствие на киселина дисоциацията на киселите групи на вълната е потисната, аминокрупите присъединяват протон и се превръщат в амониеви йони, количеството на които зависи от рН на багрилния разтвор. Анионните багрила, по-често означавани като кисели, са азобагрила, съдържащи една или повече сулфо- или карбокси група. Във воден разтвор те се дисоциират на оцветени аниони и натриеви катиони. Оцветените отрицателно натоварени йони, които в същност представляват същинското багрило, се свързват с протонирани аминокрупни на белтъчното влакно посредством солеви връзки. От това следва, че адсорбцията на багрилата нараства при намаляване на рН и достига максимум при определено негово значение, което е специфично за всяко багрило.

Следователно, една нормална багрилна баня за багрене с кисели багрила, съдържа йоните на багрилото и киселината и в болшинството от случаите - йоните на добавения неутрален електролит. С други думи в разтвора присъстват и други отрицателно натоварени йони, освен тези на багрилото, които също биха могли да се свържат с протонирани аминокрупни на влакната. Неорганичните йони на киселината и неутралния електролит, поради малките си размери, в сравнение с тези на багрилния йон, са много подвижни и първи достигат положително заредените активни центрове и се свързват с тях. С напредване на

багрилния процес неорганичните йони постепенно се изместват от багрилните йони и така се достига до установяването на багрилното равновесие и в същност се осъществява действителното багрене. Изместването на неорганичните йони, които при това са в голямо количество, от активните центрове на протеиновите влакна може да се обясни единствено с възможността анионите на багрилото да осъществяват с влакната и друг тип връзки, т.е. с взаимодействие между багрилото и влакната, което бе вече разглеждано и означено като сродство или афинитет на багрилото към протеина. Сложният строеж на киселите багрила и наличието на заместители, които могат да образуват с белтъчните влакна водородни и вандервалсови връзки, определя скоростта на адсорбция и дифузия и устойчивостите на полученото оцветяване.

Трите вида възможни връзки схематично са показани на фиг.4.14. Независимо от сродството на багрилните йони, налице е известна конкуренция между различните йони за заемане на активните места във влакната. Тази конкуренция трябва да се има предвид, тъй като количеството на неорганичните йони в разтвора е значително по-високо от това на багрилните. Следователно при багрила с по-ниско сродство, увеличаването на концентрацията на неорганичните йони може да доведе до изместване на багрилото от влакната. В този случай равномерността на оцветяването се подобрява и присъствието на неутрален електролит следва да се разглежда като необходимо за задържане извличането на багрилата. При багрила, които притежават високо сродство, каквито са по-голяма част от използваните в практиката, това действие може да се пренебрегне.



Фиг. 4.14. Схема на типовете връзки при багрене на вълна

Киселите багрила се различават едно от друго по отношение на сродството си към протеиновите влакна. За предотвратяване на неравномерности в обагрянето при багрила, които имат високо сродство към влакната, трябва да се работи в по-слабо кисела среда, за да се намали количеството на протонирани аминогрупи, които както стана ясно са важни активни центрове за свързване на

багрилата. Напротив, при багрила с по-ниско сродство се използва по-голямо количество киселина в багрилните бани, без да съществува опасност от получаването на неравномерни оцветявания.

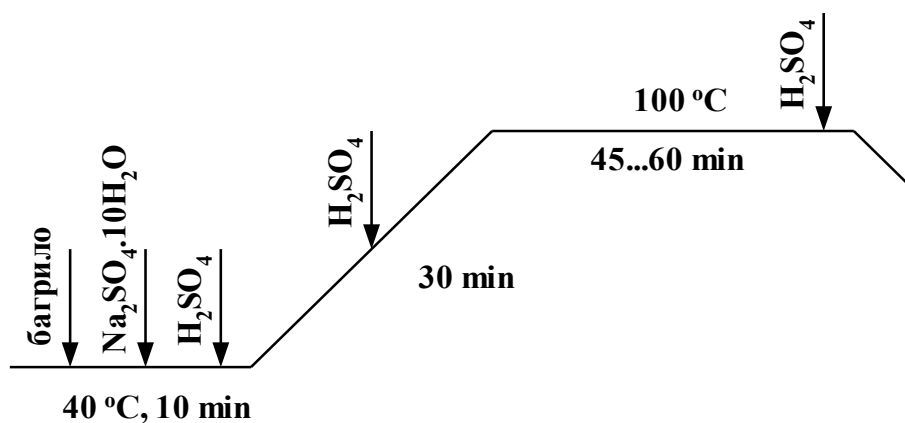
В практиката багрилата, които работят в по-силно кисела среда, се означават като силно кисели или добре изравняващи. Те се свързват с протеиновите влакна сравнително по-слабо и поради това лесно мигрират от местата с по-висока към местата с по-ниска концентрация. С напредване на процеса на багрене и с повишаване на температурата получените в началните моменти неравномерности напълно се отстраняват.

Багрилата, които притежават по-високо сродство, а това са представители с по-голям молекулен обем и усложнена, съдържаща по-голям брой заместители, молекула, притежават високо сродство по отношение на протеиновите влакна и образуват с тях устойчиви връзки. По тази причина тези багрила не са склонни към миграция и получените в началните моменти неравномерности не могат да се отстранят и при повишаване на температурата. По тази причина багренето с този тип багрила трябва да се провежда при по-ниска киселинност, обикновено с употребата на органична киселина за намаляване скоростта на адсорбция на повърхността на влакната. В някои отделни случаи, при багрила с особено високо сродство, багренето може да се проведе и в неутрална среда или с използването на специални съединения, които са в състояние да намаляват рН не само с повишаване на температурата, но и с времето. В практиката тези багрила се означават като слабо кисели или лошо изравняващи. Максималната степен на извличане на багрилата се постига при рН 2-3 - за силно киселите и около 4-6 - за слабо киселите багрила. При всички кисели багрила повишаването на температурата улеснява дифузията и фиксирането на багрилата и повечето от прилаганите методи използват сравнително продължително багрене при 100°C, което осигурява пълното извличане на багрилата. Трябва, обаче да се отбележи, че продължителното третиране на вълната и особено - на естествената коприна при тази температура води до нежелани механични повреди. Ето защо, с оглед запазване качествата на влакната, в последните години все по-широко приложение намират начини на багрене под температурата на врене.

Текстилни материали от протеинови влакна по принцип могат да се багрят и по непрекъснати методи, но това се прави много рядко, не само поради чувствителността на тези изделия към опъване, но и поради малките еднотипни партиди.

4.1.1. Багрене със силно кисели багрила

За получаването на равномерни обагрения и пълно използване на багрилата е необходимо използването на минерална киселина и неутрален електролит. В началните минути на багренето температурата се повишава с не висока скорост. След достигане на температура на врене, багренето продължава до пълното изчерпване на банята. Схематично процесът е представен на фиг.4.15.



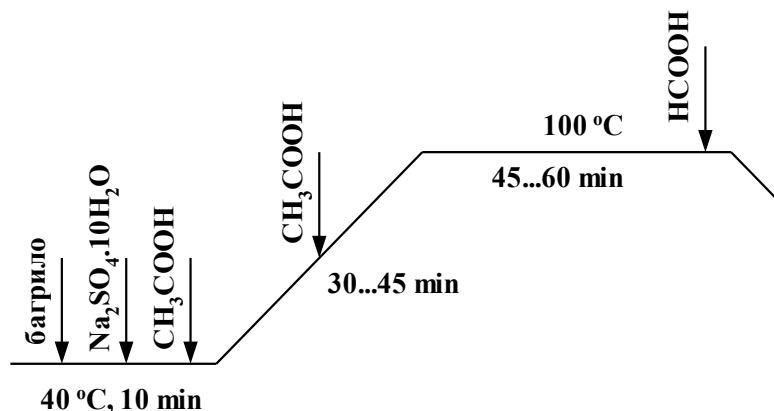
Фиг. 4.15. Схема на багрене със силно кисели багрила

В съответствие с горната схема багренето се осъществява като към разтвора на багрилото се добавя част от киселината, например сярна и неутрален електролит. Температурата се повишава до 100°C за около 30 min и при врене се багри още 45-60 min. В края се добавя и останалото количество киселина за извличане на цялото количество багрило.

Багренето на естествена коприна се извършва по аналогична схема. Поради по-голямата чувствителност на фиброина по-често се използва органична киселина, например мравчена, а малки количества минерална киселина се добавя в края на процеса.

4.1.2. Багрене със слабо кисели багрила

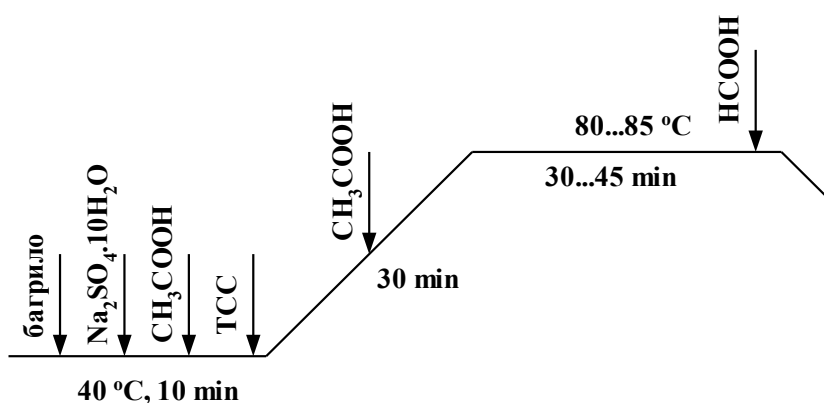
Багренето на вълна и естествена коприна със слабо кисели багрила е много по-разпространено, тъй като тези багрила осигуряват по-високи устойчивости. Високото сродство на тези багрила определя режима на багрене. От показаната схема на фиг.4.16. се вижда, че за получаване на равномерни оцветявания, температурата се повишава много по-бавно, рН се поддържа по-високо с използването на органична киселина (например, оцетна). При багрила с подчертано високо сродство се използват потенциално кисели соли, които намаляват рН едва когато температурата достигне 80°C.



фиг.4.16. Схема на багрене със слабо кисели багрила

4.1.3. Багрене на вълна при намалена температура

Описаните начини на багрене със силно и слабо кисели багрила използват сравнително продължително третиране на вълната при температура на врене, за да може багрилото да се извлече напълно. Като се има предвид чувствителността на вълната по отношение на високата температура в присъствие на киселина, то в тези условия известни деструктивни промени в материала са неизбежни, което води до трудности при преработването на вълната в следващите обработки. Това се отнася най-вече до вълна обагрена на влакно или камгарна лента, при която дори и незначителни повреди намаляват рандемана на преденето. По тази причина в последните години широко се прилага багрене при температура не по-висока от 80-85°C (фиг.4.17.).



фиг.4.17 Схема на багрене на вълна при намалена температура

Багрилната баня съдържа, освен багрило, подходящо спомагателно средство, натриев сулфат и 30% оцетна киселина. За правилното протичане на процеса и най-вече за осигуряване на удовлетворителна използваемост на багрилата се използват различни спомагателни средства. Багренето започва при 40°C и за 30 min температурата се повишава до 80-85°C, при която се багри около 45 min. В края на багренето задължително се добавят 1-2% мравчена киселина (HCOOH) за пълното извличане на багрилото и банята постепенно се охлажда. Получените оцветявания не се различават по интензивност, равномерност и устойчивост от тези, получени по познатите начини.

4.2. Багрене с хромови багрила

Хромовите багрила са кисели багрила, които съдържат определени заместители в подходящо положение един спрямо друг или спрямо хромофорната група, поради което са в състояние да образуват устойчиви комплекси с тривалентни метали, най-често хром. Образуваните комплекси придават на обагряната изключително високи устойчивости на светлина и мокри обработки. Получените оцветявания, след хромирането, са значително по-мътни, поради което употребата на тези багрила не се препоръчва за багрене в светли тонове и на естествена коприна. Повишените устойчивости се дължат на образувания комплекс с багрилото и на възникването на допълнителни координативни връзки между кератина и хромовия комплекс.

Угълбяването на цвета се дължи основно на комплексобразуването, при

което се свързват редица ауксохромни групи. Свързването на хидроксигрупи подобрява устойчивостта на пране, вода и алкални въздействия.

4.2.1. Багрене с последващо хромиране

Първият етап на хромовото багрене не се отличава от този на багренето с кисели багрила. То се провежда в присъствие на сярна или органична киселина при 100 или 80°C.

Следващият етап, образуването на хромовия комплекс, обикновено се осъществява след извличането на багрилото, но обработката с хромови соли може да стане и преди и по време на багренето. Във всички случаи, обаче скоростта на багрене трябва да превишава тази на образуването на комплекса. По тази причина първият метод има само теоретично значение, вторият се прилага по-рядко (и то при определени багрила) и само третият има промишлено приложение.

В качеството на доставчик на хром за образуването на комплекса се използва калиев или натриев бихромат ($K_2Cr_2O_7$, респ. $Na_2Cr_2O_7$). Комплексът се образува, обаче с тривалентен хром, което налага редукция на шествалентния хром в бихромата до тривалентен. Това става за сметка на определени редукционно действащи групи във вълната. Първоначално в кисела среда вълната адсорбира хроматния анион, който се свързва с положително натоварените аминокрупи.

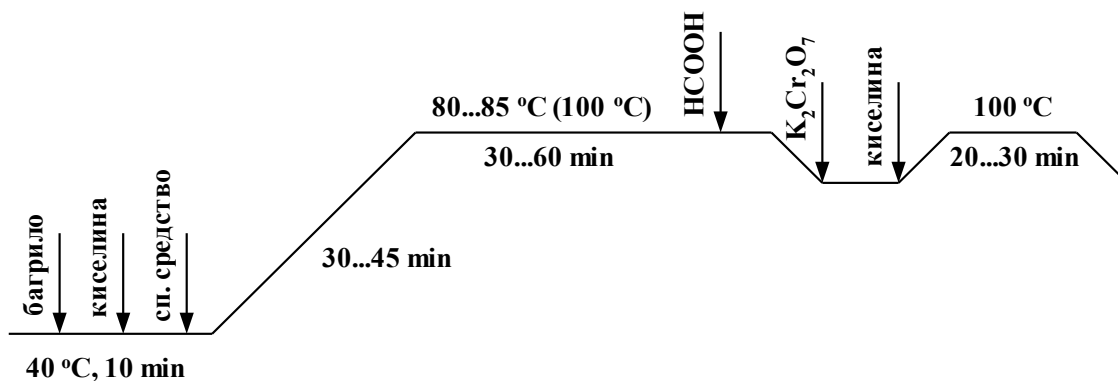
Образуваната сол лесно се хидролизира и при промиване може да се отстрани цялото количество хром. Ако, обаче обработката се извърши при кипене, то шествалентният хром се редуцира, например под действието на цистиновите остатъци във вълната, и полученият хромов оксид се фиксира трайно върху влакната и им придава известна стърхъвост. Преходът от шест- до тривалентен хром се съпровожда с промяна на цвета от жълт в сиво-зелен. Количеството бихромат, необходимо за образуване на комплекса, може да се пресметне от съответното стехиометрично уравнение като се знае какъв е видът на комплекса, който се образува при дадено багрило.

Употребяваните в практиката количества бихромат далеч превишават стехиометрично необходимото, тъй като не може да се установи точно колко хром се адсорбира от протонирани аминокрупи и по тази причина не може да участва в образуването на комплексното съединение.

В повечето практически предписания, количеството на хрома е 50% от масата на употребеното багрило - за специалистите то е известно като "50% -ното правило". Това правило, обаче в последните години търпи сериозни критики, тъй като хромът е токсично замърсяване на околната среда и по специално на водите. По тази причина по-широко приложение намират методите, използващи намалено количество хром.

Багренето с хромови багрила се прилага за вълна във вид на влакно, лента или прежда и много по-рядко - на плат. Могат да се използват всички багрила, способни да образуват комплексно съединение с хрома, като багренето може да се проведе при 80 или 100°C, с минерална или органична киселина. Общата схема за багрене с последващо хромиране се вижда на фиг.4.19. В съответствие с

тази схема багрнето започва при 40°C в багрилна баня съдържаща: багрило, около 10% натриев сулфат и около 3% сярна киселина. След раздвижване около 10 min, температурата се повишава до 80-85, респ. 100°C и при тази температура се багри още 30-60 min. В края на този период се допуска добавка на 1% мравчена киселина за пълното изчерпване на багрилото. След това банята се охлажда до 60-70°C, прибавя се необходимото количество калиев бихромат (50% от масата на багрилото) и температурата се повишава до 100°C. При тази температура вълната се обработва 20-30 min, след което банята се охлажда и материалът се изплава обилно с вода и се изсушава.



Фиг. 4.19. Схема на багрене с хромови багрила

4.2.2. Багрене с намалено количество калиев бихромат

Количеството калиев бихромат, употребено съгласно 50%-ното правило, е далеч по-високо от стехиометрично необходимото за образуване на комплекса с багрилото, в резултат на което общият хром в отпадъчните води чувствително надвишава допустимите норми. Както по-горе бе изтъкнато използването на излишък от бихромат се налага поради адсорбцията на бихроматни или хроматни йони от положително заредените аминогрупи на кератина. Тази адсорбция зависи от много фактори, като рН на разтвора, степента на деструкция на вълната и др. и трудно може да се контролира, което е и основание в 50%-ното правило да се приема голям излишък от хромова сол, за да се осигури във всички случаи пълното включване на багрилото в комплекса. Количественото образуване на хромовия комплекс на багрилото, при намалена концентрация на калиев бихромат в хромиращата баня, е възможно само ако се изключи (или съществено намали) свързването на хроматните йони с протонираните аминогрупи на вълната, което може да се постигне чрез блокирането им с други аниони. Най-подходящи са сулфатните йони, които могат да блокират активните центрове на вълната без с това да предизвикват нежелана десорбция на багрилата.

На практика този метод, който обикновено се означава като бихромат-натриев сулфат, се различава от вече описаното багрене по това, че работи с изчислено количество калиев бихромат (под 20% от масата на багрилото) и с въвеждането в хромиращата баня на 7-10% натриев сулфат. По този начин общият хром в отпадъчните води съществено се намалява и след разреждането им те влизат в допустимите норми. Независимо от това тенденцията за намаляване из-

ползването на хромови багрила е на лице, тъй като изискванията за чистотата на водите стават все по-високи, особено като се има предвид вредното въздействие на хрома (особено на шествалентният) върху биосферата.

4.3. Багрене с металкомплексни багрила

Металкомплексните багрила съчетават в себе си простотата на приложението на киселите и високите устойчивости на хромовите багрила. Представяват оцветени комплексни съединения и съдържат в молекулата си метален атом (хром, кобалт и др.) и са металкомплексни 1:1 и металкомплексни 1:2 багрила. Първите обаяват вълната в силно кисела среда, а вторите - в слабо кисела или неутрална среда.

Металкомплексните 1:1 багрила съдържат в молекулата си сулфогрупи, благодарение на което се йонизират и се фиксират към влакната чрез соли и координативни връзки.

Металкомплексните 1:2 багрила са хромови или по-рядко - кобалтови комплекси, при които всеки метален атом е свързан с две багрилни молекули. Те не съдържат сулфо- или карбокси групи. Разтворимостта им се дължи на въведените в молекулата нейонизиращи се хидрофилни групи като сулфамидни - SO_2NH_2 или метилсулфонови - SO_2CH_3 . В багрилата от този тип металът образува комплекс с три от четирите хидрокси групи на двете багрилни молекули. Четвъртата хидрокси група остава свободна, дисоциира се и целият комплекс придобива отрицателен заряд. Въвеждането на хидрофилни групи не изменя заряда на комплекса, а само повишава неговата разтворимост. Независимо от това, че металът в металкомплексните 1:2 багрила е координативно наситен и не може да образува допълнителни координативни връзки с кератина, тези багрила притежават високо сродство към протеиновите влакна и осигуряват достатъчно високи устойчивости на оцветяванията.

4.3.1. Багрене с металкомплексни 1:1 багрила

Багренето с тези багрила се извършва по схема аналогична с тази за багрене със силно киселите багрила. Багренето започва при 40-50°C, като в разтвора, освен багрилото, се поставя 2-4% сярна киселина. Неутрален електролит не е необходим. Минералната киселина в известна степен действа като забавител на извличането на багрилата. След достигане на температурата на врене багренето продължава 45-60 min до пълно изчерпване на багрилото. При използване на спомагателни средства багренето може да се проведе и при 80°C.

4.3.2. Багрене с металкомплексни 1:2 багрила

Схемата на процеса и при тези багрила е аналогична с прилаганата при киселите багрила. Различията са във вида и количеството на киселината. Работи се с 2-4% оцетна киселина (30%) и 10% натриев сулфат. Отначало температурата е около 50°C, постепенно се повишава до 100°C и при тази температура се багри още 45-60 min до пълно изчерпване на багрилото, като за целта се допуска добавка на нови 1-2% оцетна или мравчена киселина.

С цел получаването на равномерни оцветявания често се препоръчва за-

мяната на оцетната киселина с 2-4% амониев сулфат. Последният се разлага при висока температура (над 80°C) и променя рН на банята във вече напреднал стадий на адсорбция на багрилото. В по-редки случаи е възможно багрене в неутрална среда, аналогично на слабо киселите багрила.

4.4. Багрене с други класи багрила

Протеиновите влакна могат да се багрят с директни и реактивни багрила, а багренето на естествена коприна с кюпни се прилага в много редки случаи и то с представителите на индигоидната група. Независимо от намаленото количество натриева основа и дори при заместването ѝ с амоняк повредите в коприната са съществени.

Директните багрила работят в условия аналогични на тези при багренето на целулозни материали, но много малко техни представители са в състояние да удовлетворят изискванията за свежест и устойчивост на цветовете.

Подобно на директните и реактивните багрила могат да багрят протеинови влакна без да се постигнат техните предимства, получените оцветявания не са достатъчно устойчиви, а степента на извличане на багрилата - нищожно ниска. Поради това тези две класи багрила имат много малко значение за багрене на протеинови влакна.

5. Багрене на текстил от синтетични влакна

Багренето на синтетичните влакна в голяма степен се отличава от това на естествените и изкуствените, поради вече изтъкнатите специфични свойства на изграждащите ги полимери и най-вече - високата степен на кристалност и много ниската хигроскопичност. Това налага и прилагането на специални методи за работа и употребата на дисперсни и катионни багрила.

5.1. Багрене на полиамидни влакна с кисели багрила

Полиамидните влакна съдържат йонизиращи се групи, поради което могат да се обагрят успешно с различните разновидности на киселите багрила. Заедно с това те притежават известна хидрофилност, поради което набъбват достатъчно, за да могат багрилните молекули да дифундират във вътрешността. Багренето се провежда както при вълната, като обикновено се работи с органична киселина. Най-широко приложение имат металкомплексните 1:2 багрила, които се прилагат за по-голяма част от полиамидните асортименти и осигуряват достатъчно високи устойчивости на оцветяванията. При багренето на полиамидни влакна трябва да се има предвид, че броят на йонизиращите се групи във влакната е силно ограничен, което води до тяхното бързо блокиране. Този ефект на блокиране се появява при багрене с две или повече багрила. Когато тези багрила са с различно сродство или подвижност, то едното от тях може да заеме бързо активните центрове и с това да блокира извличането на второто багрило и да компрометира получаването на желания цвят. Затова при комбинации от багрила е необходимо да се работи с такива, които притежават сходни колористични свойства.

Режимът на багрене предвижда започване на процеса при 30-40°C, посте-

пенно повишаване на температурата до врене и багрене още 45-60 min. Киселата среда се получава с добавка на 2-4% оцетна киселина (30%) или 1-2% мравчена киселина (85%). При използване на металкомплексни багрила обикновено се добавя амониев сулфат.

5.2. Багрене на полиестерни влакна

Полиестерните влакна заемат много важно място в суровинния баланс на текстилната индустрия. Непрекъснато нарастващото им потребление се обуславя от техните всепризнати ценни качества, поради което те намират приложение във всички направления на практиката (в смеси или самостоятелно) в памуко-текстилната и трикотажната промишленост, във вълнения и копринения отрасъл.

Тези свойства вече бяха споменати: изключително добра формоустойчивост, съвместимост с всички естествени влакна, висока здравина и устойчивост на светлина и термични въздействия. За съжаление, при тяхното багрене и редица други обработки се срещат значителни трудности. Те са свързани с особеностите в структурата на полиетилентерефталатните влакна, като висока степен на ориентация и подреденост на макромолекулите, хидрофобен характер, отсъствие на групи, които са способни да взаимодействат с багрила от йонен тип, нееднородност на свойствата на текстилните нишки и др.

Усилията за подобряване багрилната способност на полиестерните влакна са насочени главно в две направления:

а). получаване на влакна с нарушена регулярност на макромолекулите на полиестера, с което се постига намаляване на кристалността и плътността;

б). въвеждане в макромолекулата на групи от анионен или катионен тип.

Независимо от усилията и в двете направления тези модифицирани влакна не намират сериозно приложение, а и прогнозите за близките 10-15 години показват, че те няма да имат съществено присъствие. Възможно е обагрянето на полиестерните влакна в маса. Този начин на работа има значителни предимства, но и сериозни недостатъци. На първо място той е рентабилен за големи еднотипни партии обагрени в един цвят. Освен това здравината на обагрените в маса влакна спада, с което се намалява съществено и производителността на съоръженията. По тази причина в близките 10-20 години ще бъдат преработвани предимно немодифицирани полиестерни влакна, получени от хомополимер и основните насоки за облагородяване ще бъдат насочени към усъвършенстване на съществуващите високотемпературни методи.

5.2.1. Багрене с дисперсни багрила

Дисперсните багрила са разработени в миналото за багрене на ацетатни влакна. Тяхното сериозно развитие стана след масовото навлизане в практиката на полиестерните влакна. Днес те се използват предимно за багрене на полиестерни и ацетатни материали, но могат да бъдат приложени и за багрене в светли тонове на полиамидни и полиакрилонитрилни влакна. Това са водонеразтворими багрила, които се използват във фино дисперсна форма (размер на частиците 1-2 μm). Имат сравнително прост строеж и не висока молекулна маса (200-350). Дисперсните багрила са предимно азо- и антрахинонови и по рядко -

нитрофениламинови. Технологичните и експлоатационните свойства на дисперсните багрила се определят от устойчивостта на оцветяването на външни въздействия, като: слънчево греене, мокри обработки, висока температура, атмосфера на индустриалните градове и др. Дисперсните азобагрила и производните на нитрофениламина притежават достатъчно висока устойчивост на светлина, докато някои представители от производните на антрахинона, главно в сините марки, променят цвета си при въздействие на слънчева светлина. Устойчивостта на мокри обработки в т.ч. пране при полиестерните материали, обагрени с дисперсни багрила, е висока.

Важно практическо значение имат устойчивостите на дисперсните багрила на сублимация, тъй като в процеса на багрене и други облагородителни процеси, материалът се подлага на термостабилизация при температура около 180°C. Трябва да се отбележи, че голяма част от дисперсните багрила имат неудовлетворителна устойчивост на сублимация. Например, простите моноазобагрила започват да сублимират при 130-170°C, а диазобагрилата - при 160-180°C. Антрахиноновите производни също не се отличават с висока температура на сублимация - около 130-150°C. В последно време производителите на багрила обръщат сериозно внимание на този показател и предлагат на пазара багрила с повишена устойчивост на сублимация, което се постига чрез увеличаване на молекулната маса или въвеждане в молекулата на определени заместители.

Традиционните методи за багрене са неприложими за полиестерните влакна, което наложи намирането на нови способи. Решението на този проблем се търси в две направления:

- а). използване на спомагателни химични средства;
- б). използване, в процеса на багрене, на температури над 100°C.

С изясняване на механизма на действие на спомагателните средства са се занимавали много изследователи още в началото на 50-те години. Тогава е преобладавало мнението, че химичните интензификатори са съединения, които подпомагат преноса на багрилните молекули от банята във влакната. От там се появява и наименованието им “преносители” или от английски “кериери”, което се употребява и днес. Съвременните изследвания показват, че въздействието на тези съединения е главно върху влакната, поради което и повечето автори ги наричат интензификатори или ускорители. Те предизвикват специфични изменения във влакната, които водят до отслабване на междумолекулното взаимодействие, респективно до набъбване, увеличаване на свободния обем на влакната и поява на микропукнатини в тяхната повърхност. В тези микропори и микропукнатини навлизат водни молекули, които предизвикват допълнително набъбване, с което се облекчава проникването на багрилните молекули. Това опростено обяснение на механизма на действие на химичните интензификатори е достатъчно за целите на този курс.

Второто направление, а именно използването в процеса на багрене на температури над 100°C, дава възможност процесът да се интензифицира съществено и неговата скорост да стане напълно приемлива за практиката. Повишаване на температурата до 130-180°C, а в някои случаи и до 220°C, ускорява процеса на проникване на багрилата в масата на влакната стотици и

дори хиляди пъти. Това става поради увеличаване на размера на порите, намаляване на размера на багрилните частици и разбира се - увеличаване на кинетичната енергия на частиците и валентните колебания в макромолекулите.

От казаното до тук става ясно, че съвременните способности за багрене на полиестерни влакна и техни смеси с други влакна могат да се разделят на термични и химични.

Към първата група се отнасят:

а). периодично багрене във водна среда при температура 120-140°C в автоклави и други съоръжения под налягане;

б). непрекъснато багрене с нагряване до 190-220°C (“термозолиране”) във въздушна или в среда на прегрята пара.

Във втората група спадат:

а). багрене в среда на органичен разтворител (най-често хлорирани въглеводороди) при температури близки до температурата на кипене на тези разтворители:

б). багрене при 100°C или по-ниско в присъствие на химични реагенти - интензификатори на процеса.

Използването на ускорители-интезификатори има редица недостатъци. Например, по-голямата част от използваните ускорители са токсични ароматни съединения, които не претърпяват биологично разпадане. Това силно усложнява екологичната обстановка и изисква специални мерки за опазване здравето на работниците и чистотата на отпадъчните води. Много от тези съединения са летливи и се отлагат по платовете, а не са редки и случаите когато се наблюдава намаление на устойчивостите на обагрения материал на светлина. Ето защо употребата на интензификатори се избягва, или в редки случаи се използват в минимални количества за намаляване на оптималната температура на багрене.

Високотемпературният метод за багрене на полиестерни влакна има редица предимства: избягва се употребата на скъпи и вредни добавки, на лице е висока използваемост на употребените багрила без намаляване на тяхната устойчивост на светлина. Обагренията са равномерни и с достатъчна интензивност. Тези методи дават възможност за реализирането на високо производителни поточни технологии и съвместяване на багренето и термофиксирането в един етап.

Относно механизма на багренето при температура над 100°C и най-вече на термозолирането има различни мнения. Счита се, че при високата температура багрелото преминава в материала в газова фаза, поради способността на дисперсните багрила да се изпаряват преди да са достигнали точката на топене, но не е изключено и контактно включване и образуване на твърд разтвор.

Периодичният метод за багрене под налягане на полиестерни материали в автоклави при температура 120-140°C е най-широко използваният в индустрията. Важна особеност на съвременните машини и апарати за багрене под налягане е, че в тях освен налягането, възникнало вследствие на разширяването на течността при изпарението и динамичният напор, създаван от циркулационната помпа, се поддържа постоянно статично налягане, което не зависи от температурата и мощността на помпата. Съществуват два способа за създаване на статично налягане: чрез подаване на горещ въздух или чрез допълнителна помпа.

Обикновено материалът се поставя в автоклава в положение, което зависи от неговия вид. Когато е плат, той се навива на перфориран барабан в широко състояние и с помощта на релси се вкарва в автоклава.

Багрилният разтвор се подава с помощта на циркулационна помпа и багренето започва при 30-40°C. След хомогенизиране на разтвора и равномерното му разпределение в масата на материала, температурата се повишава до 125-135°C съгласно установената програма и периодичната смяна на посоката на циркулиращия разтвор.

Продължителността на багренето зависи от достигнатата температура, вида на материала, който се багри и количеството на багрилото в банята. В някои случаи за ускоряване на процеса е възможна добавка на малки количества интензификатор. След завършване на багренето, материалът се охлажда и се третира в почистваща баня за премахване на нефиксираното багрило, което се намира по повърхността.

Почистващата баня обикновено е алкална и задължително съдържа редукционни средства за пълното отстраняване на нефиксираното дисперсно багрило. Например, една универсална почистващата баня съдържа: натриев хидросулфит - 2-3 g/l и натриева основа 1-1,5 g/l. Температура - обикновена, продължителност - 5-15 min. Следва обилно промиване с вода.

Багренето може да се проведе в автоклави (вертикални или по-често в хоризонтални) или в джет-съоръжения под налягане. В настоящия момент фирмите производителки на машини за багрене и облагородяване предлагат редица съоръжения, които работят под налягане, като джигери, хаспел-апарати, дюзови багрилни машини и др., което дава големи възможности за избор в зависимост от вида на материала, подлаган на багрене.

Непрекъснатият (термозолен) метод за багрене е бил разработен през 1949 г. специално за поточно багрене на тъкани от полиестерни влакна. Той се състои в напояване на плата, с леко сгъстен разтвор на багрилото, на подходящ фулар, сушене и краткотрайна термична обработка при 200 ± 10°C. Този метод е с висока производителност, недостигната от никой друг и е получил много широко приложение в целия свят. При реализиране на метода са възможни няколко варианта за осъществяване на нагриването: горещ въздух, прегрята пара, контактно или радиационно нагриване. Най-прогресивно е използването на прегрята пара, тъй като с това не само се намалява продължителността и температурата на термозолирането, но се подобрява и качеството на тъканите и оцветяванията. Платовете стават по-гъвкави и меки, а цветовете по-ярки и устойчиви.

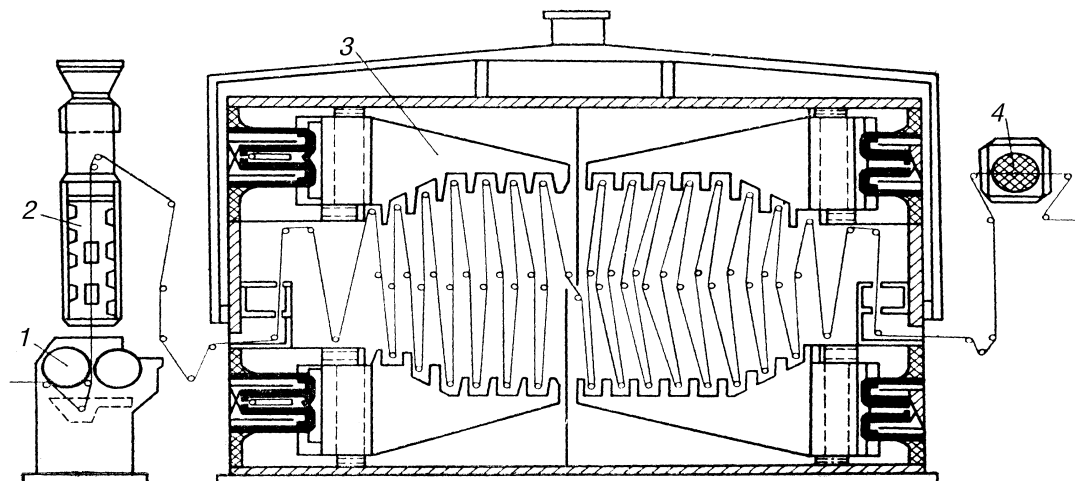
Агрегатът за термозолно багрене се състои от:

- 1). фулар за равномерно нанасяне върху плата на сгъстената дисперсия на багрилото;
- 2). камера за отстраняване на излишната влага и предварително подсушаване;
- 3). херметично затворена двузонна запарна камера.

В първата зона материалът окончателно се изсушава и температурата му се повишава до необходимата за термозолирането, а във втората се извършва действителното термозолиране. При възможност на запарната камера да побере около 30-40 m плат и скорост на движение на плата 40 m/min времето на

термозолиране е 40-60 s;

4).охлаждащо устройство, което има за задача не само бързо да намали температурата на платовете, но и да осигури достатъчен ефект на стабилизиране. Агрегатът е снабден с механизирана система за въвеждане и извеждане на платовете, компенсатори и прибори за автоматичен контрол и регулиране на процеса.



Фиг.4.20.Агрегат за термозолно багрене на тъкани от полиестерни влакна.

Значителен дял в текстилната промишленост заемат смесени тъкани от памук и полиестерни влакна. За обагрянето на тези смесени платове се използва двустепенно термозолно багрене, при което отначало се обагрят синтетичните влакна, а след това - целулозните. Това багрене се извършва на два синхронизирани агрегата, като първият е предназначен за термозолиране, а вторият за фиксиране на къпните или реактивните багрила, използвани за оцветяване на целулозната съставка. Тази комбинирана линия е универсална и е пригодна за различни методи за багрене, снабдена е със съоръжения за автоматичен контрол на температурата, регулиране на опъването на тъканите и други средства за управление. За багрене на смесени тъкани от памук или вискозни влакна и полиестерни влакна, по двуфазния метод, се използват смеси от дисперсни и къпни или реактивни багрила.

При използването на къпни багрила в първия етап на платовете се нанася състав, съдържащ: дисперсно и къпно багрило в количества съобразно използваната рецепта за даден цвят, сгъстител - натриев алгинат (1-2 g/l), диспергатор (1 g/l), оцетна киселина (2 g/l). Във втората фаза, за фиксиране на целулозния компонент, пропивният разтвор съдържа: натриев хидросулфит (50-75 g/l), натриева основа - 32%-ен разтвор (50-80 g/l) и готварска сол (20 g/l).

Значително различен е съставът на двата разтвора, ако се използват реактивни багрила. В този случай първият разтвор съдържа: дисперсно и реактивно багрило, сгъстител - натриев алгинат (1-2 g/l), диспергатор (0,5 g/l) и карбамид (25-50 g/l), а вторият: натриева основа - 32% разтвор (30-35 g/l) и готварска сол (150-200 g/l).

Възможно е багренето да се проведе и по еднофазен метод, като се използва комбинация от дисперсни и реактивни багрила. Пропивният разтвор в

този случай съдържа: дисперсно и реактивно багрило, карбамид (25-60 g/l), диспергатор (0,5 g/l), натриев алгинат (1,5 g/l), калцинирана сода (10-20 g/l) и глауберова сол (5-10 g/l). За правилното протичане на термозолното багрене от голямо значение е правилната предварителна подготовка на платовете. Сериозен проблем е подборът на подходящи багрила, които трябва да издържат на много тежките условия на обработката, които са характерни за този способ. Методът е неприложим за тежки трикотажни платове (над 300 g/m²) и за смеси, съдържащи вълна.

Багренето в среда на органични разтворители за сега няма особено приложение в практиката. Към него, обаче съществува много голям интерес, тъй като той предлага възможности за чувствително намаляване на продължителността на багренето, за съвместяване с други облагородителни процеси и работа в затворен цикъл с регенерация на разтворителя и елиминиране на отпадъчните води. Възможността за пълна автоматизация води и до повишаване на производителността, намаляване на енергийните разходи и на цената на багренето.

Редица специалисти, обаче считат, че предимствата на този метод са преувеличени и, че неговото бъдеще зависи от разработването на технологии за провеждането на всички операции на облагородяване в среда на органични разтворители и пълното премахване на замърсените отпадъчни води.

Багренето в присъствие на ускорители е едно от сравнително простите решения за повишаване на степента на извличане на дисперсните багрила и проникването им в масата на влакната. Основните му преимущества са: опростен технологичен процес, възможност за използване на всякакъв тип (при това несложно) оборудване, висока маневреност и получаването на интензивни оцветявания и то при температури под 100°C. Методът дава възможност за багрене на всякакви смеси в една баня и за печатането на полиестерни платове.

Той, обаче не е лишен от съществени недостатъци: много от препоръчваните интензификатори са или токсични, или с остра неприятна миризма, намаляват устойчивостта на светлина или променят нюанса на оцветяването. Някои продукти дестилират с водна пара, кондензират на по-студените части на машините и апаратите, което може да е съпроводено с образуването на петна по платовете. Така, че въпросът за перспективността на този способ е все още дискуссионен. От една страна е тенденцията за замяна на химичното въздействие с топлинно, но от друга много важно е намаляване на температурата на багренето, което е в полза на интензификаторите.

Предлаганите в момента интензификатори са доста различни по своя химичен състав, но всички са ароматни производни: въглеродороди, оксисъединения, етери, кетони, амини и киселини. Известно интензифициращо действие имат някои органични разтворители, като диметилформаид, тетраметилсулфон и др.

Багренето се провежда по следния начин. Приготвя се багрилната баня с необходимото количество багрило, около 3-6 g/l ускорител, 1 g/l диспергатор, 1-1,5 g/l амониев сулфат и 1 g/l оцетна киселина (30%-на). рН на банята е около 6-6,5. Материалът се поставя при 40-45°C и банята се загрява до врене със скорост 1-2 °C/min. Багри се още 45-120 min в зависимост от дълбочината на

тона. Следва бързо охлаждане и обработка в почистваща баня, която съдържа редуктор и натриева основа.

5.3. Багрене на текстил от полиакрилнитрилни влакна с катионни багрила

Полиакрилнитрилните влакна са изградени от съполимер, съставките на който имат за задача да доставят активни групи за свързване на багрилата и да намалят регулярността на структурата и с това да облекчат проникването на облагородителните разтвори. Активните групи се доставят от различни съставки, но във всички случаи във водна среда те се йонизират отрицателно и могат да се свързват с катионни багрила.

Катионните багрила представляват развитие на използваните в миналото основни багрила. Това са продукти, които съдържат свободни или заместени аминогрупи и във водни разтвори дават интензивно оцветени багрилни катиони. Получените оцветявания са интензивни и устойчиви, благодарение установяването на сериозно взаимодействие между багрилата и влакната. При багрнето с катионни багрила всъщност протичат едновременно два процеса: солеобразуване между киселите групи във влакната и основните групи в багрилото и разтваряне на багрилото в масата на влакната.

Процесът на багрене е достатъчно сложен и зависи от редица фактори, като: структура на влакната, вида на полимера, температура и химичния строеж на катионното багрило. Очевидно, обаче особено важна е достъпността на активните центрове на влакната за багрилните катиони. При багрене под точката на встъкляване може да се очаква само незначителна адсорбция на багрилата. Над тази температура настъпва повишена дисоциация на киселите групи на влакната, които привличат багрилото и го адсорбират на повърхността.

Следващата дифузия зависи от температурата и времето и от структурата на влакната. Извличането на багрилото и неговото фиксиране протича сравнително бързо, например за 20-30 min при 90-95°C и за 10-15 min при 105°C. Тази особеност налага да се спазва стриктно даден температурен режим и евентуално да се използват спомагателни средства, които забавят процеса. Забавителите могат да имат катионен или анионен характер. Катионните забавители блокират част от активните групи във влакната и по този начин конкурират багрилните катиони и забавят свързването им с материала. Анионните забавители действат на друг принцип. Те образуват с катионните багрила слабо дисоцииращи се соли, което намалява концентрацията на багрилните катиони и тъй като във влакната дифундират само свободни йони, скоростта на багрене намалява. С повишаване на температурата и особено при достигане на 100°C, солта между багрилото и спомагателното средство се разпада и образуваните багрилни катиони се адсорбират от влакната.

В практиката се използва много широко методът за багрене, при който скоростта на багрене се регулира чрез температурата. За целта, предварително се изчислява оптималната постоянна температура, характерна за даден вид влакна и в зависимост от използваното багрило. При тази температура материалът се багри до пълното извличане на багрилото, след което банята се загрява бързо до около 100°C, при която се проявява окончателния цвят. При този начин на работа

багриният разтвор съдържа само багрило и малки количества оцетна киселина. Определянето на подходящата температура става въз основа на данни от производителите на влакната и багрилата по съответна методика.

В друг вариант на багрене извличането на багрилото се регулира едновременно с температурата и с добавката на забавители. Съгласно този метод, багрилото, киселината и катионният забавител се поставят в заредения с материала апарат при температура около 6°C по-ниска от оптималната за пълно изчерпване на багрилото. След около 10 min банята се загрява бавно до 85-90°C или врене и се багри 45-60 min. Обагреният материал се изплаква в топла вода с нейногенно спомагателно средство.

Възможно е и непрекъснато багрене. За целта материалът се напоява в кисела баня с катионно багрило, изстиска се и се запарва без налягане. Получават се интензивни оцветявания, но методът има малко приложение, главно поради недостатъчната устойчивост на полиакрилонитрилните влакна на деформация. По тази причина, при всички начини за багрене, материалът трябва да се охлажда бавно чрез разреждане на банята със студена вода.

Полиакрилонитрилните влакна могат да се багрят и с дисперсни багрила. Започва се при 50°C, постепенно разтворът, който съдържа багрилото и спомагателни средства (диспергатори и мокрители), се загрява за около 30-40 min до врене и при тази температура багренето продължава още 45-60 min. След това нагряването се изключва и материалът се обработва в изстиваща баня до достигане на 65-70°C, изплаква се и се суши.

ГЛАВА 5. ПЕЧАТАНЕ

1. Общи сведения и теоретични основи на текстилното печатане

Текстилното печатане е технологичен процес, чрез който се получават цветни и бели фигури и рисунки върху бял или обагрен текстил. За целта багрилата се нанасят върху текстилния материал като сгъстени багрилни разтвори, наречени печатни пасти. Нанесеното по този начин багрило се закрепва механично, а свързването му с материала се осъществява в следваща влажно-топлинна обработка, която най-често се нарича фиксиране. Печатането може да се разглежда като багрене от много къса баня, като се приеме набъбналия, по време на фиксирането, филм от печатната паста като “разтвор”, от който багрилото дифундира във влакната. Това схващане почива на аналогичния характер на процесите на свързване на различните багрила при багренето и печатането. Въпреки, че тези процеси в действителност са еднакви, това определение не дава пълна характеристика на печатането като цяло, тъй като между двата процеса съществуват съществени различия. Това се отнася най-вече до нанасянето на багрилото, което при багренето се осъществява благодарение на взаимодействието с активните групи на влакната, а при печатането е механично и става с помощта на принципно различна печатна техника. Багрилото се закрепва на отделни локализирани участъци на текстила благодарение на адхезията на пастата. След печатането напечатаният материал се суши, за да се предпази от разливане на фигурите и от зацапване. Същинското обагряне се осъществява при фиксирането, където под влияние на топлината и влагата на наситената пара, багрилото се разтваря наново, дифундира през филма, образуван от коагулиралата печатна паста, адсорбира се от влакната благодарение на субстантивността си и прониква в тяхната маса.

Печатането се различава не само от класическото багрене чрез извличане, но и от високопроизводителните непрекъснати методи, при които багрилото се нанася също така механично върху материала, чрез фулардиране. Разликата е в това, че при печатането значително влияние върху скоростта на процеса, наред с дифузията в масата на влакната, има и дифузията на багрилото (през набъбналия филм на коагулиралата печатна паста), при фиксирането. Между багрилото и съставките на печатната паста съществува известно взаимодействие, което забавя движението на багрилните частици и се отразява неблагоприятно върху интензивността и устойчивостите на оцветяванията. Следователно, дифузията на багрилата през сгъстителя не е свободна, както това е при обикновените багрилни разтвори. Значителни различия се забелязват и в последния етап на процеса, където всъщност е и основното сходство с багренето. Преди всичко, поради ограничената влага, не се достига до пълно набъбване на влакната, което затруднява проникването на багрилните частици в тяхната маса. Освен това, времето на фиксиране е значително по-кратко от цялостния багрилен процес. Следователно, за облекчаване и ускоряване на фиксирането е

необходимо използването на химични интензификатори, хигроскопични средства или по-висока температура.

Текстилното печатане може да се раздели на няколко последователни технологични операции, а именно:

- а).приготвяне на печатните пасти;
- б).същинско печатане;
- в).сушене на напечатания плат;
- г).фиксиране на багрилата чрез топлинно-влажностна обработка;
- д).евентуални други обработки, целящи пълното фиксиране на багрилата;
- е).пране на напечатания плат;
- ж).сушене.

Всяка една от тези операции е важна за получаването на качествено напечатан текстил и стриктното спазване на технологичните условията на всеки етап предопределя успешното провеждане на цялостния процес.

Текстилното печатане в много голяма степен е изкуство, тъй като чрез него се пресъздават високо художествени рисунки върху текстилните материали, които предизвикват естетическа наслада у потребителите. За проектирането и пресъздаването на един десен трябва да се съчетаят художествения вкус и естетически усет на художника с професионалното умение и колористични познания на специалиста. Последният трябва да приложи най-подходящите технологии, да подбере най-близките до оригинала цветови композиции от багрила за даден десен, като осигури необходимата устойчивост на отпечатъците, съгласно предназначението на артикула и стандартните изисквания.

1.1.Методи на текстилно печатане

В текстилната практика на печатане се подлагат най-вече платове или отделни готови артикули - фланелки, спортни изделия и др., като в прилаганите технологии няма принципни различия. Затова в изложението по-долу ще се говори за печатане на платове. Някои специални видове печатане, като печатане на преди, печатане на основи, печатане с влакънца ще бъдат описани накратко отделно. В зависимост от начините за получаване на фигурите и рисунките върху текстилния материал печатането може да се осъществи по три принципно различни метода.

Директно печатане.

По този метод отпечатъците се получават чрез директно нанасяне на багрилата, под формата на печатни пасти върху бял или обагрен в светли тонове плат, след което се фиксират посредством запарване или друга подходяща обработка. При печатане върху предварително обагрен плат фигурите трябва да са по-тъмни от фона, за да могат да се различават добре. Освен това при десенирането трябва да се има предвид, че основният фон влияе върху цвета на напечатаните фигури. Директното печатане е най-масово използвания метод. Съвременните съгъстители и съоръжения за печатане позволяват напечатаната площ да заема 100 и повече% от площта на плата (поради неколкочкратното печатане върху една и съща зона от плата).

Печатане чрез разяждане.

Както това личи от наименованието при този метод фигурите се получават върху предварително обагрени в средни и тъмни тонове платове чрез разрушаване (разяждане) на багрилото на фона с помощта на химични реагенти, нанасяни с печатната паста. Разяждащите продукти по-често са редуктори и в много редки случаи - окислители. Получаването на бели фигури върху обагрен фон се означава като бяло разяждане, но е възможно и цветно разяждане, ако в разяждната паста се прибавят багрила, устойчиви на действието на разяждащия агент. В този случай на мястото на разрушеното багрило на фона се фиксира ново багрило и се получават цветни фигури. Най-важното условие за получаването на качествени отпечатьци е правилният подбор на багрилата, с които се оцветява плата преди печатането. Те трябва да се разрушават напълно до разтворими във вода безцветни продукти.

Печатането чрез разяждане дава големи възможности за получаването на високохудожествени десени в тъмни наситени тонове с характерни по-малки фигури, които не могат да се получат чрез директно печатане.

Печатане чрез резервиране.

Десените, които се изработват по този начин, наподобяват тези при разяждното печатане. При печатането чрез резервиране най-напред върху белия плат се печати с печатни пасти, съдържащи съставки които пречат на багрилата, в следващото багрене, да се свържат с материала. Така на мястото на "резервата" се получават бели или цветни фигури, ако в пастата се поставят багрила, които не се влияят от резервиращите средства. С други думи и тук, подобно на предния метод, има бяло и цветно резервиране.

Печатането чрез резервиране е сравнително изгодно от икономическа гледна точка, тъй като в сравнение с разяждащото печатане, при него се икономисват багрила и технологичните операции са по-малко. Въпреки това приложението му е силно ограничено, най-вече поради незадоволителна възпроизводимост и сравнително бедният избор на подходящи багрила, съвместими с резервиращите средства.

1.1.1. Багрила за текстилно печатане

За печатане могат се използват същите класи багрила, които са подходящи за багрнето на съответния вид текстил. Различията в двата процеса, които бяха посочени, налагат и някои по-специални изисквания по отношение на багрилата, предназначени за печатане. Тези изисквания са главно към търговските форми и са продиктувани най-вече от ограниченото време при фиксирането, в което трябва да се извършат всички химични и физикохимични процеси, осигуряващи свързването на багрилата. Това налага прилагането на багрила, при които тези процеси протичат възможно бързо.

Използваните багрила могат да се разделят на три групи:

- *багрила, присъстващи в печатната паста в разтворено състояние;
- *багрила, които се намират в печатната паста под формата на суспензия, но по време на фиксирането преминават в разтворима форма;
- *багрила, които обагрят влакната от суспензия.

Към първата група спадат директните, киселите, реактивните и някои други класи багрила. Най-важното изискване към техните представители е да притежават много добра разтворимост във вода. Това е необходимо, защото при приготвянето на печатните пасти багрилата се разтварят в ограничено количество вода, а и повторното им разтваряне, по време на фиксирането, е затруднено от получаването на високо концентрирани разтвори. За подобряване на разтворимостта се използват спомагателни средства, напр. карбамид, тиоетиленгликол, органични киселини и др.

Към втората група спадат преди всичко кюпните. Те се нанасят върху материала под формата на суспензия и по време на фиксирането преминават в разтворима форма чрез редуция в присъствието на алкали. За да може този процес да се извърши възможно бързо и пълно се предявяват сериозни изисквания към дисперситета на багрилата. Използваните за печатане кюпни багрила трябва да са с големина на частиците, която не надминава 15-20 μm . В противен случай има опасност от непълна редуция, от което следва неоправдано голям разход на багрила и намаляване на устойчивостите на отпечатъците.

Изискванията към дисперситета на багрилата от третата група са още по-големи, тъй като за печатане могат да се използват дисперсни багрила с размери на частиците около 1-5 μm . Обикновено неразтворимите багрила за печатане се предлагат под формата на пасти със съдържание на активна субстанция 15-20%. Тези пасти са удобни за работа, тъй като лесно се смесват и хомогенизират с останалите съставки на печатната паста.

Друго важно изискване към багрилата за печатане е да имат висока субстантивност, за да се гарантира запазването на формата на напечатаните фигури. До момента на фиксирането това става с помощта на съгъстителите, но след тяхното коагулиране е необходимо багрилото бързо да се адсорбира от текстилния материал и да дифундира в него.

Наред с тези технологични изисквания към багрилата за печатане се предявяват и някои колористични изисквания, като чисти и брилянтни цветове, високи устойчивости и др. За улеснение на колористите фирмите производителки отделят подходящите багрила в подгрупи и ги означават по съответния начин - с букви, представки или наставки в наименованието им и др.

1.1.2. Печатни пасти, състав и свойства

Печатните пасти представляват консистентни багрилни разтвори или дисперсии, с помощта на които върху текстила се нанасят съответните багрила. Правилно приготвените печатни пасти в най-голяма степен осигуряват високо качество на напечатаните платове, като ясни и точни контури на отпечатъците, равномерно разпределение на багрилото в цялата площ на фигурите и в дълбочината на плата, както и възможно пълно преминаване на багрилата върху материала по време на фиксирането, отсъствие на зацапвания при последващото пране и др.

Систематизираните изисквания към печатните пасти могат да се представят по следния начин:

- а). да притежават необходимата консистентност, която позволява по-

лучаването на равномерно оцветени брилянтни фигури с ясно очертани контури и размери близки до оригиналите в печатните форми;

б).да запълват добре гравюрите на печатните валяци, да изтичат пълно и равномерно през отворите на шаблоните и от печатните органи на машините;

в).да проникват равномерно в масата на плата и да притежават необходимите деформационни свойства при натоварванията в различните печатни съоръжения;

г).да не променят свойствата си при престояване в работните помещения;

д).бързо и равномерно да набъбват в условията на запарване и да не възпрепятстват прехода на багрилото върху материала;

е).бързо и лесно да се отстраняват от материала при изпирането.

По принцип печатната паста се състои от багрило и сгъстител, който придава желаната консистенция, но за да може да се постигнат посочените изисквания е необходимо да се добавят подходящи спомагателни средства и химикали. Поведението на печатните пасти по време на цялостния процес на печатане и получените резултати се дефинират най-общо като печатно-технически свойства на печатните пасти.

Печатните пасти, за разлика от багрилните разтвори, притежават пространствена структура, вследствие наличието на сгъстител, която запазва размерите и формата на отпечатъците.

1.2. Сгъстители и сгъстяващи средства

Сгъстителите са високоструктурирани, многокомпонентни дисперсни системи или разтвори на полимери, които набъбват неограничено във вода, смесват се с разтворите или дисперсиите на багрилата и другите спомагателни средства, при което се образуват устойчиви системи - печатни пасти. Веществата, които образуват скелета или пространствената структура на сгъстителите се означават като сгъстяващи средства.

В процеса на печатане сгъстителите изпълняват комплекс от функции, като по-важните от тях са:

а).носят багрилата, спомагателните средства и химикалите и ги довеждат в пряк контакт с текстила;

б).осигуряват точното възпроизводство на десените, възпрепятстват капиллярните сили и с това предотвратяват разливането на багрилата извън контурите на фигурите;

в).притежават изразено колоидпредпазно действие, благодарение на което взаимодействието на багрилата и спомагателните средства в печатната паста не настъпва или силно се ограничава;

г).притежават добра адхезия към текстила и образуват върху него здрав и еластичен филм след сушенето, като с това става възможно да се предотврати олющване на част от отпечатъците по време на транспортиране и съхраняване на напечатаните, изсушени, но не фиксирани платове;

д).подпомагат процесите при фиксирането и пълното преминаване на багрилата в текстилния материал, но са напълно инертни по отношение на багрилата и се изпират лесно и бързо.

Сгъстителите могат да бъдат разделени на две големи групи:

- водни разтвори и гели на естествени или синтетични високомолекулни съединения;
- типично колоидни двуфазни системи с ясно изразена фазова граница.

Специфичните свойства на сгъстителите от първия тип се дължат на строежа на сгъстяващите средства. Повечето от тях представляват полимерни съединения с линейни или разклонени макромолекули, най-често полизахариди, уронови киселини или полиакрилати. Независимо от известни различия в техните свойства (напр. сгъстяваща способност, разтворимост и др.) всички те са склонни към междумолекулни взаимодействия, както с водните диполи, така и помежду си, като образуват по-големи агрегати. Хидратацията на тези съединения до голяма степен определя тяхната разтворимост и сгъстяваща способност. Свойството на сгъстителите да се агрегират води до изграждане на вътрешна пространствена структура, поради което те се разглеждат като типични структурирани системи. Характерна за тях е проявата на свойства присъщи на твърдите вещества, като еластичност, пластичност, запазване на формата и липса на течене при малки външни напрежения. Тези свойства, наред с вискозитета, определят и приложимостта на даден сгъстител при печатането. В практиката се използват голям брой сгъстяващи средства.

1.2.1. Нишесте

Въпреки тенденцията да не се използват хранителни продукти, нишестето все още намира широко приложение в печатната техника. Това се дължи най-вече на ниската му цена. Нишестето набъбва във вода, а при варене образува високовискозни разтвори с подчертано добра адхезия към текстилните материали. При престояване нишестените разтвори променят вискозитета си, като в началото той расте вследствие уплътняване на структурата, а след това намалява поради протичането на ферментационни процеси. Нишестени сгъстителите се използват главно при печатане с къпни багрила, където поради необходимостта от горещо пране с перилни средства се елиминира главният недостатък на тези сгъстителите, а именно трудното им отстраняване от платовете. Много по-голямо приложение намират продукти, получени в резултат на физична или химична модификация на нишестето. Тези продукти се отличават с много по-добра разтворимост и изпираемост на получените от тях филми. Различават се три групи: модифицирани нишестета, хидролизни продукти на нишестето и нишестени деривати.

Модифицираните нишестета се получават чрез топлинно-влажностна обработка под високо налягане, чрез окислителна или киселинна деструкция или чрез частично омрежване с бифункционални съединения. И при трите начина модификацията влияе на структурата на нишестените глобули без да се засягат макромолекулите. Получените продукти притежават по-добра разтворимост, разтворите им са с по-нисък вискозитет, а получените филми здраво се закрепват върху текстила.

Хидролизните продукти на нишестето са познати като декстрин и британска гума. Получават се чрез топлинна деструкция на нишестето (150-160°C), която има за резултат разкъсване на глюкозидната връзка и намаляване на моле-

кулната маса. Този процес е съпроводен с образуването на много крайни алдеhidни групи, поради което те имат изявено редуциционно действие. Продуктите, които се означават като британска гума, се получават при частична хидролиза на нишесте и техните разтвори са с по-висок вискозитет, докато декстринът е продукт с много напреднала хидролиза и сгъстители с подходящ вискозитет се получават от разтвори с висока концентрация. Сгъстителите, получени от британска гума или декстрин, осигуряват равномерни отпечатъци, много добро проникване и лесно изпиране, но често се получават по разлети контури.

Нишестени деривати се наричат продуктите, получени след естерифициране или етерифициране на хидрокси групите на нишестето. Въвеждането на естерни или естерни групи в молекулата на нишестето, намалява междумолекулното взаимодействие, което води до по-добра разтворимост и изпираемост. В практиката най-голямо приложение има карбоксиметилнишесте, което се получава при етерификация с монохлороцетна киселина в алкална среда.

При степен на етерификация 30-50%, получените деривати са разтворими в топла и студена вода и техните високовискозни разтвори се получават лесно, чрез разбъркване в леко затоплена вода. Използват се за печатане с кюпни, дисперсни и други багрила. Печатните пасти имат добра проникваща способност, а получените отпечатъци са с много добра равномерност.

1.2.2. Разтворими целулозни етери

Тези продукти, се получават от целулоза, която за разлика от нишестето няма хранителна стойност. Това са високомолекулни съединения с линейна структура и средна степен на полимеризация (ССП) между 100 и 700, поради което и техният вискозитет варира в широки граници. Разтворимостта им е в зависимост от степента на етерификация на хидрокси групите на целулозата. В печатната техника се използват продукти напълно свободни от влакнести частици, които дават високовискозни разтвори с ниско съдържание на сухо вещество. Сгъстителите са устойчиви, не се атакуват от микроорганизми, а получените отпечатъци са еластични и имат добра адхезия към текстила. По-специално внимание заслужават два продукта - метилцелулоза и карбоксиметилцелулоза.

Вискозитетът на разтворите на метилцелулоза се изменя в зависимост от ССП на изходната целулоза. При добавка на тривалентни метали разтворите коагулират, което се използва при двуфазния печат с кюпни багрила.

Натриевата сол на карбоксиметилцелулозата (КМЦ) се получава от алкална целулоза и монохлороцетна киселина по идентична схема с тази показана при карбоксиметилнишестето. За приготвяне на сгъстители се използва КМЦ със средна степен на полимеризация 350-500 и степен на етерификация 25-30. КМЦ е поливалентна киселина и разтворите на нейните соли имат вискозитет, който зависи от рН. Максималният вискозитет се получава в интервала на рН 6-9. В текстилното печатане КМЦ се използва за приготвянето на неутрални или слабо алкални пасти, които дават отпечатъци с много добро проникване и равномерност, но със сравнително ниска интензивност на цветовете. По-често се използва в смес с други продукти.

1.2.3. Растителни гуми

Това са природни продукти, които се отделят при нараняване на плодовете или кората на някои дървесни видове. Представяват смесени полизахариди, чиито макромолекули са силно разклонени. По-важни от тях са:

Арабска гума.

Получава се при нараняването на кората на някои видове акация. Молекулната ѝ маса варира в границите 20000-300000. Качествените сортове са светли и сравнително добре разтворими във вода. Като сгъстители се използват 30-50%-ни разтвори. Образуваните филми са твърди и чупливи. Използва се в смес с други сгъстители за подобряване на адхезията им и за получаването на точни и резки контури. Аналогични качества притежава и сенегалската гума.

Кристална (индустриална) гума.

Получава се от растителна гума, отделяна от някои екзотични растения, растящи в Индия и Цейлон, чрез термична деструкция, която подобрява разтворимостта. По своите качества индустриалната гума наподобява гума арабика. Хидролизираната и пречистена гума намира широко приложение при печатането на синтетични материали.

Гума трагант.

Получава се от застиналия сок при нараняването на някои акациеве дървета. Търговският продукт представлява рогоподобно вещество с млечно кафяв цвят. Хомогенен разтвор от трагант се получава след 6-8 h варене. Трагантът е изграден от монозахаридите арабиноза, галактоза, фруктоза и др., които са със силно разклонена структура. Използваните трагантни сгъстители са с около 6-7% сухо вещество, със сравнително висок вискозитет и добра устойчивост на киселини и алкали.

1.2.4. Растителни слизи

Това са смесени полизахариди със силно разклонени вериги. Извличат се от семената на някои растения, в които изграждат вътрешно клетъчната структура. За текстилното печатане значение имат два продукта - карубин и гуаран, които са изградени от полизахаридите α -маноза и галактоза и обикновено се наричат с общото наименование галактоманани.

Галактомананите имат голяма сгъстяваща способност. Сгъстителите, приготвени от тях, съдържат 10 пъти по-малко сухо вещество в сравнение с траганта и 25 пъти по-малко в сравнение с арабската гума и декстрина. При добавка на алкали вискозитетът им нараства, а при по-големи добавки - коагулират. Коагулацията е обратима и при неутрализиране отново се получава вискозен разтвор. Пълна коагулация се получава при добавка на боракс, което се използва при двуфазния метод за печатане с кюпни багрила.

В последните години се предлагат модифицирани галактоманани, които притежават почти универсални свойства като сгъстители и се използват широко за печатане на всякакъв вид текстил.

Карубинът се извлича от семената на диворастящи дървета, познати у нас като рошкови, които са много разпространени в Средиземноморието. Получава се чрез водна екстракция на смлените семена, след което се утаява с алкохол.

Има разклонена структура и молекулна маса около 300000. Сгъстителите се получават след сравнително продължително варене, при което вискозитетът постепенно нараства.

Гуаранът се извлича от индийско растение, което днес се отглежда като индустриална култура в Америка. Има близък химичен състав с карубина, но съдържа повече галактоза. Разтваря се напълно в хладка вода, като вискозитетът му не се влияе от температурата на разтварянето.

1.2.5. Морски водорасли

Тези продукти добиха в последно време значително разпространение, поради добрите печатно-технически качества на получените печатни пасти и особено във връзка с все по-широкото използване на реактивните багрила в текстилното печатане. Значение за практиката имат главно два продукта:

Натриев алгинат.

Алгиновата киселина и нейните разтворими соли се добиват от кафявите морски водорасли. Алгиновата киселина е полиуронова киселина, изградена от d-галактуронова и d-мануронова киселина, свързани с 1-4 глюкозидна връзка. В различните естествени продукти, събирани в отделни географски райони, съотношението на двете киселини е различно, а молекулната маса се изменя от 20000 до 200000. Във водораслите алгиновата киселина присъства като натриеви, калциеви или магнезиеви соли.

Индустриалните продукти основно се състоят от натриев алгинат с различна степен на неутрализация на карбокси групите и различни добавки. Разтворимостта на солите зависи от средната степен на полимеризация и от броя на свободните карбокси групи на киселината. Това дава възможност за регулиране на вискозитета на разтворите, благодарение на което специалистите разполагат с търговски продукти на ниско-, средно- и високовискозни алгинати.

Алгинатите имат глобулярен строеж, но при разтваряне алкалните соли силно се йонизират и солватират, вследствие на което макромолекулите се изправят. Това води до повишаване на вискозитета, т.е. получават се разтвори годни за сгъстител с ниско съдържание на сухо вещество. Разтворите са устойчиви в интервала на рН 4-10. При по-ниско рН те образуват гелове, а над 10-12 намаляват вискозитета си и коагулират. Натриевият алгинат има максимален вискозитет при рН 7. Атакува се от някои ферменти и затова има сравнително по-ниска устойчивост на съхранение. Използва се при печатане с реактивни и дисперсни багрила, като получените отпечатащи се отличават с добра равномерност.

Карагенати.

Карагенът се извлича от червените морски водорасли, в които изгражда клетъчната им стена. Средната степен на полимеризация е от 100000 до 800000. При екстракция с вода той се разделя на две фракции, едната разтворима във вода, а другата коагулираща при добавка на калиев хлорид.

Водоразтворимата фракция, която има значение за текстилната практика, се означава като карагенат и представлява 1,3 галактопираноза-4-сулфат.

Търговските продукти са смеси от натриев, калиев и амониев карагенат.

Сгъстителите се получават при варене и съдържат 5-6% сухо вещество. По свойствата си наподобяват гума трагант. Притежават по-лоша течливост в сравнение с алгинатите, но получените с тях отпечатъци са с добра равномерност. Устойчиви са на промени на рН и не коагулират в присъствие на многовалентни соли.

1.2.6. Синтетични полимери

Синтетични сгъстителни средства се използват все още в ограничени количества, въпреки че показват добри печатно-технически качества. Това може да се обясни с натрупания опит при работа с естествените продукти, които благодарение на химични въздействия напълно задоволяват изискванията на печатарите, в това число и по отношение на цената. Синтетичните сгъстяващи средства обикновено се използват в смес с естествените. Като сгъстител може да се използва, например поливинилалкохолът, който се разтваря бързо и напълно във вода, притежава добра лепливост, но печатните пасти, приготвени с него нямат нужните качества.

В печатната техника синтетичните сгъстяващи средства по-масово навлизат след синтеза на полимери, които образуват силно вискозни разтвори с много ниско съдържание на сухо вещество. Полиакриламидът се получава чрез хидролиза на полиакрилонитрил. Търговският продукт се предлага като 8% разтвор, представляващ желеобразно вещество, който преди употреба се разрежда няколко пъти. Използва се в ограничен мащаб и то в смес с други сгъстителни. С общото наименование полиакрилати се означават редица съполимери на акриловата киселина ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$). В неутрална среда макромолекулите на тези продукти имат глобулярен строеж и във вода образуват нисковискозни дисперсии. Поради това някои автори ги наричат дисперсни сгъстителни. Добавката на алкали предизвиква силна йонизация на карбокси групите и поради възникването на еднакви отрицателни товари макромолекулите се отблъскват и изправят. Това води до рязко повишаване на вискозитета. Поддържането на стабилен вискозитет е трудно, поради силното влияние на неутрализацията на карбокси групите. Независимо от това употребата на тези продукти, особено за печатане с пигменти, непрекъснато нараства, тъй като с тях се получават сгъстителни с много ниско съдържание на сухо вещество (1-2%), които с успех заместват емулсионните.

1.2.7. Емулсионни сгъстителни

Емулсионните сгъстителни са представители на втората група сгъстителни, т.е. типично колоидни двуфазни системи с ясно изразена фазова граница. Представяват висококонцентрирани емулсии на тежки бензинови фракции във вода или обратно - вода в бензин. Това са устойчиви микрохетерогенни системи на две несмесващи се течности, при което едната от тях, наречена емулсионна фаза, е разпределена под формата на микроскопични емулсионни капчици в непрекъснатата емулсионна среда, образувана от другата течност. Характерът на емулсията се определя от това коя от двете течности е дисперсна среда и коя дисперсна фаза. Ако бензиновата фракция (по-често означавана като масло) се

разпределя във водната среда емулсията е от типа “масло във вода” и има воден характер. В случаите, когато водата е дисперсна фаза, т.е. тя е диспергирана в маслената среда, емулсията е “вода в масло” и има маслен характер. Както при всички дисперсни системи и при емулсионните съгъстители, за да се получат устойчиви продукти е необходимо да се намали повърхностното напрежение на граничната повърхност между двете течности. За тази цел се използват специални повърхностноактивни вещества - емулгатори, които се разпределят на границата между двете течности, като се ориентират с полярната част на молекулата си към водата и с неполярната - към маслото. Така между двете течности се създават две гранични повърхности - между водата и емулгатора и между емулгатора и маслото. За получаването на двата типа емулсии се използват различни емулгатори. За емулсия “масло във вода” емулгаторът трябва да има хидрофилен характер, т.е. да е добре разтворим във вода и обратно - за емулсии “вода в масло” той трябва да е добре разтворим в органичната фаза.

Масленият компонент обикновено е бензинова фракция с температура на кипене 160-220°C (напр. минерален терпентин). Дисперсната фаза представлява 50-90% от общия обем на емулсията и нейното равномерно разпределение се постига чрез енергично разбъркване с високооборотни бъркалки.

Емулсионните съгъстители по принцип представляват нестабилни системи, тъй като емулсионните капчици, с цел намаляване на граничната повърхност, се агрегират в по-големи и емулсията се разслоява. Това явление се нарича коалесценция. За стабилизиране и подобряване на печатно-техническите свойства на емулсионните съгъстители те се стабилизират с добавки на предпазни колоиди, които намаляват подвижността на емулсионните капчици. Като стабилизатори се използват съгъстители с ниско съдържание на сухо вещество - алгинати, модифицирани галактоманани и по-рядко - нишесте. Основен недостатък на емулсионните съгъстители е тяхната запалимост и силно замърсяване на работните помещения и околната среда от парите на бензиновата фракция, след разрушаването на емулсията при попиването на съгъстителя от текстила.

Емулсионни съгъстители “масло във вода” (М/В) се получават при енергично разбъркване на: 200-250 g вода; 5-20 g емулгатор; 20-100 g защитен колоид; 775-630 g бензинова фракция (напр., минерален терпентин); общо - 1000 g (рецептите в текстилното печатане винаги се дават в грамове за килограм). Оптималният размер на емулсионните капчици е 2-5 μm . Ако размерите надвишат 7-7,5 μm емулсията бързо се разслоява. Поради споменатият воден характер емулсията М/В се съгъстява с добавка на бензиновата фракция и се разрежда с добавка на вода.

Емулсионните съгъстители “вода в масло” (В/М) имат по-широко приложение в Америка за печатане с пигменти. За получаването на тези емулсии особено важен е използваният емулгатор, който трябва да е много добре разтворим в бензиновата фракция и много слабо - във вода. Съгъстителите В/М се разреждат с прибавка на терпентин, а се съгъстяват с добавка на вода.

Полуемулсионни съгъстители. При печатане с водоразтворими багрила се използват емулсионни съгъстители с повишено съдържание на сухо вещество, което се получава чрез смесване на емулсионен с хидрофилен съгъстител. С това

се повишава вискозитета и се намалява съдържанието на маслената фаза. Наименованието “полуемулсионни сгъстители” е неправилно, но е намерило широко разпространение. Печатните пасти, приготвени от полуемулсионни сгъстители, имат добра адхезия към текстила и много добра изпираемост. Най-голямо приложение полуемулсионните сгъстители имат при печатането с реактивни и дисперсни багрила и техни смеси на целулозни и синтетични тъкани.

1.2.8. Приготвяне на сгъстителите и печатните пасти

Приготвянето на печатните пасти е много отговорен процес в текстилното печатане. Това не е механично смесване на отделни компоненти, а творчески процес, който изисква основно познаване на свойствата на сгъстителите, багрилата и останалите съставки и отнасянията им в процеса на печатане, фиксиране и изпиране на платовете. По тази причина към всички печатни цехове се изграждат т.нар. багрилни кухни, в които се приготвят и съхраняват печатните пасти. Багрилните кухни са снабдени с редица съоръжения за приготвяне на сгъстителите и пастите. В последно време редица машиностроителни фирми, произвеждащи машини за печатане, предлагат и автоматизирани багрилни кухни, в които евентуалните човешки грешки са напълно елиминирани.

Получаването на сгъстителите, чрез разтваряне на сгъстителните средства, е може би най-важната операция, провеждана в багрилните кухни. Сгъстителните средства имат твърде различни отнасяния, което определя и подхода при тяхното приготвяне. Трудноразтворимите сгъстителни средства, като нишесте, трагант и др., изискват продължително варене. За тази цел се използват подходящи съдове, снабдени с кожух за загряване и бъркалка. Понякога се използват и затворени автоклави за варене под налягане. В съвременните багрилни кухни варилните котли се свързват в батерия от няколко броя. Една такава батерия, показана на фиг.5.2., осигурява по-висока производителност, лесно обслужване и може да бъде използвана за всяко сгъстяващо средство.

Загряването на котлите и охлаждането им става съответно с пара или студена вода, подавани в кожуха.

Багрилните кухни задължително се снабдяват с бъркалки. Всички казани за варене на сгъстителите са снабдени със стационарни бъркалки. В случаите на лесно разтворими сгъстяващи средства и за хомогенизиране на печатните пасти могат да се използват подвижни бъркалки. Както подвижните, така и стационарните бъркалки са различни типове (винтови, турбинни), а за получаването на емулсионни сгъстители много удобни са високооборотните бъркалки.

Преди употреба печатните пасти се прецеждат за отстраняване на твърди частици, неразтворени багрила и химикали. Прецеждането става с помощта на фини сита и се извършва ръчно или на машина. Обикновено машините за филтруване на печатните пасти се състоят от опънато върху рамка метално сито, върху което се трият въртящи се четки. В по-модерните багрилни кухни се използват апарати, работещи с вакуум.

Неотменна част на печатните пасти са сгъстителите и багрилата. Освен това те съдържат и редица други добавки, характерни за използваното багрило и печатания плат и се дават в предписанията на производителите на багрила.

Печатната паста се приготвя в определена последователност, например разтваряне на багрилото, смесването му със състителя и добавка на останалите компоненти, които също се поставят в определена последователност. Някои добавки се прибавят към пастата непосредствено преди печатането. Това се прави с цел да се предотврати каквото и да е взаимодействие между съставките на пастата.

1.3. Видове печатане

Текстилното печатане може да бъде осъществено по различен начин и с използването на различни съоръжения. Най-общо то става ръчно или механизирано, като първият способ има ограничено приложение за много малки серии или за получаването на специални ефекти. Във всички случаи е необходимо да се пренесе идейният проект (рисунката) върху печатните органи. Рисунката се изпълнява от художник, като в зависимост от нейния характер и най-вече големината на фигурите в нея се изработва т.нар. рапорт, т.е. онази част, която се повтаря на определено разстояние. Понятието рапорт трябва да се разбира като повторемост на фигурите или групите от фигури, от които е изградена рисунката. Определянето и разработването на рапорта е много важно, тъй като наред със запазване на характерните особености на рисунката и идеята на автора е необходимо подходящо разположение на фигурите по цвят и форма без да се получават натрупвания, празнини или пътеки - по ширина и райета - по дължина.

Известни са различни начини за разработване на проектите в рапорт:

а).Обикновен (прав) рапорт или рапортиране без отстъп (отместване). Използва се за възпроизвеждане на десени направо от мострата. Най-широко приложение има при десени с точно определени фигури и геометрични изображения. Разновидност на правия рапорт е диагоналният;

б).Рапорт с отстъп. Тук се отнасят, стъпаловидният, шахматният, кръстосаният и др. рапорти.

Стъпаловидният рапорт се осъществява с $1/2$ или $1/3$ осово изместване. Площта се разделя с централен рапортен кръст на четири равни полета. Тези полета представляват правоъгълници или квадрати в зависимост от размерите на свободното измерение.

Шахматният рапорт има шахматно разпределение на фигурите на десена. При него рапортното поле се разделя на четири правоъгълници с помощта на централен рапортен кръст, в които се откопирват елементите на десена. В зависимост от това дали са запълнени и четирите полета или само две от тях, се различават обикновен шахматен рапорт или шахматен рапорт райе.

Кръстосаният рапорт има много общо с шахматния рапорт райе. Разликата е в това, че при кръстосания рапорт рисунката, която се разработва, има непрекъснатата структура с елементи, фигури и петна, разпределени по цялата ѝ площ. С помощта на този вид рапорт се постига най-правилното и равномерно разпределение на фигурите на проекта.

Размерът на рапорта се определя от характера на рисунката, но във всички случаи се съобразява с възприетите в съответното предприятие норми, които

пък зависят от начините за печатане.

1.3.1. Ръчно печатане

Този начин на работа има малко приложение и то главно в работилници за печатане на малки серии от готови изделия. Индустриално значение има само филмовото печатане на копринени тъкани.

Печатане с дървени форми (калъпи).

Това е най-старият начин за печатане. Изработват се дървени калъпи, в които съответната фигура се вдълбава с подходящ резец и се гравират съответните щрихи на отделните фигури. За всеки цвят се изработва отделна форма. Очевидно, за доброто оформяне на фигурите, се изисква висока квалификация и художествен усет. Получените форми се запълват с лесно топим метал.

Платът или съответното изделие се закрепва здраво върху маса покрита с подложка от кече и калъпът, вдълбнатините на който са запълнени с печатна паста, се притиска върху него. Последователно се нанасят всички цветове на десена. След отпечатването материалът се изсушава и фиксира.

Аерографско печатане.

Този начин на печатане се използва за печатане на художествени произведения или уникални десени с преливащи се тонове върху копринени тъкани. Състои се в нанасяне на печатната паста с помощта на аерограф, който разпръсква печатната паста върху плата под налягане, създавано от сгъстен въздух. Получават се отпечатъци с постепенен преход, без резки граници на фигурите. Рисунката е характерна и много красива, но производителността е много ниска и изпълнението ѝ изисква изключително висока квалификация и художествен усет от страна на работника.

1.3.2. Филмово печатане (печатане с шаблони)

При този начин на печатане като печатни форми се използват шаблони. Шаблоните представляват дървена или по-често метална рамка, на която е опънато специално сито, върху което е нанесена подлежащата на печатане рисунка под формата на негатив. Това се получава като върху ситото се нанася подходящ лак или друго непроницаемо за печатната паста покритие, като местата на фигурите на десена остават свободни и през тях печатната паста преминава върху плата. Придвижването на печатната паста през цялата площ на шаблона става с помощта на ракла (нож), с което се осигурява отпечатването по цялата площ на плата. Пренасянето на рисунката върху ситото на шаблона става чрез използването на фоточувствителни смеси. Наименованието на този начин на печатане идва от нанесения върху шаблона филм от предпазен лак. Много често се използва и наименованието фотофилмово печатане, което отразява точно начина на получаване на шаблоните, чрез нанасяне на предпазен филм и използването на фотографски методи за пренасяне на фигурите на рисунката върху ситото на шаблона. Наричат го още ситов печат.

По този начин могат да бъдат печатани десени с най-разнообразен характер на фигурите, от такива с много тънки щрихи и ясно очертани контури до големи покривни петна. Като се има предвид и сравнително бързото и евтино

изработване на десените, възможността за рентабилно печатане на по-малки количества и бърза смяна на разцветките, широкото разпространение на фотофилмовото печатане е напълно обяснимо. Особено голямо разпространение то получи в последните 20-25 години след масовото навлизане в практиката на високопроизводителни машини, използващи плоски или цилиндрични печатни шаблони.

Филмовото печатане може да се изпълни по следните 4 начина:

- а).ръчно;
- б).механизирано с т.нар. каретки;
- в).на машини с плоски ситови шаблони;
- г).на машини с цилиндрични ситови шаблони.

Ръчно филмово печатане.

Ръчното филмово печатане се извършва на дълги маси, върху които се опъва плата, подготвен за печат. Масите се изработват от устойчиви материали, които осигуряват идеално равна повърхност без промяна на размерите при различните сезонни климатични условия и изменение на температурата и влажността в работните помещения. Повърхността на масите се покрива с кече или няколко реда дебел вълнен плат. Най-отгоре се поставя подложка, която се сменя за почистване. В последно време тази подложка се прави от гумиран плат, което позволява залепването на платовете върху масата. В някои случаи, по-често в миналото, закрепването на плата върху масата се извършва със закопчаване с карфици. Днес закрепването става чрез залепване с подходящи неизмиваеми лепила. Успоредно на плата, от едната или от двете страни на масата, се монтират направляващи релси. Чрез тях се регулира точността на положението на печатащите шаблони. На тези релси се монтират ограничители, наричани често райтери, с които се постига точно фиксирано поставяне на шаблоните върху печатания плат и пълно съвпадение на снадките при получаването на непрекъснат десен. Разстоянието между ограничителите зависи от рапорта и се регулира при отклоняване в точността или при смяна на десена.

Придвижването на печатната паста по повърхността на шаблоните и прекарването ѝ през отворите се постига с приспособления, наречени ракли. Те се изработват от дърво, твърда гума или метал с заострен край, който осигурява пълното преминаване на печатната паста върху плата. Използват се различни профили ракли, в това число и цилиндрични. От дебелината на раклата и нейната форма зависи количеството на нанесената печатна паста върху плата.

При ръчното печатане с филмови шаблони, последните се пренасят от двама работника и поставят на определеното от ограничителите място и също ръчно придвижват раклата по протежение на шаблона, един или няколко пъти, в зависимост от характера на печатаната фигура. Прилагат се и различни приспособления за разстилане на платовете, за залепването им към масите, а също и за изсушаване на напечатаните платове.

Производителността на ръчното филмово печатане зависи от няколко фактора, на първо място от броя на цветовете на десена (всеки цвят се полага с отделен шаблон), от дължината на масите, от ефективността на изсушаването и др.

С цел повишаване на производителността и елиминиране на човешкия

фактор са конструирани и се прилагат различни механизирани устройства, т.нар. каретки, за печатане, но тяхното приложение бързо намаля след създаването на автоматизираните машини за фотофилмов печат.

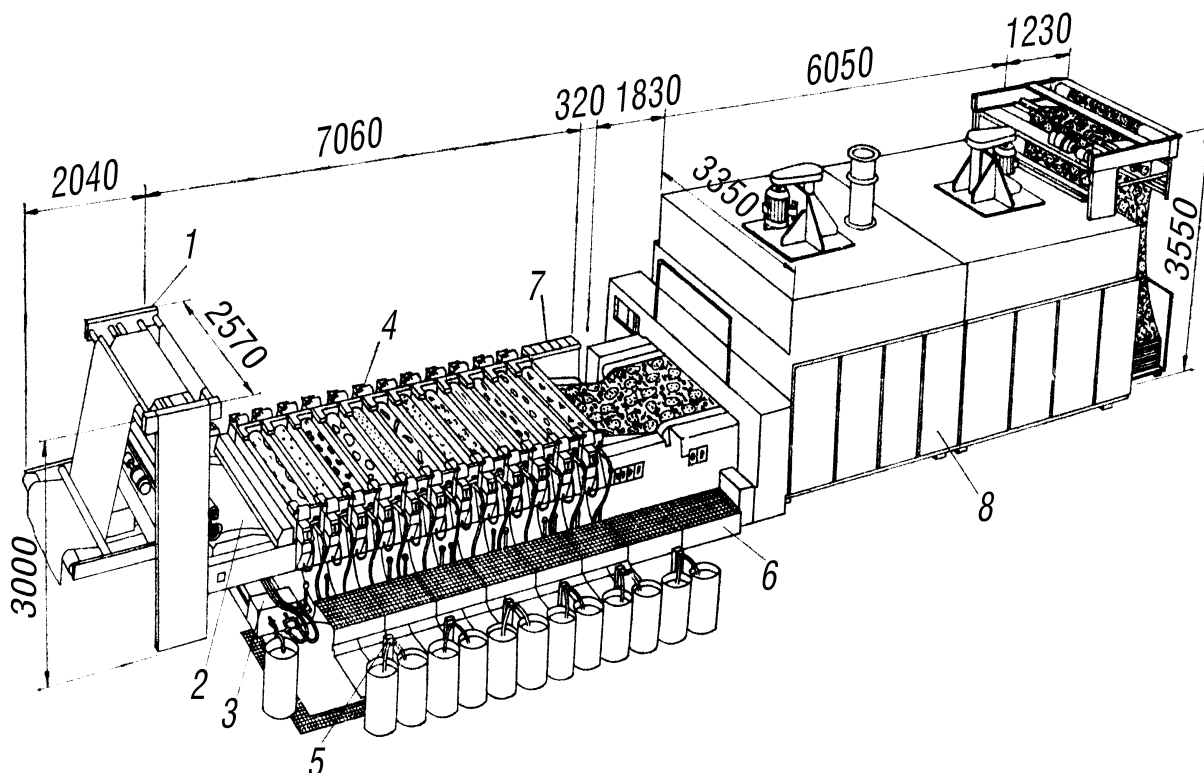
Филмово печатане на машини с плоски шаблони.

Машините, работещи с плоски шаблони, точно имитират ръчното печатане с тази разлика, че подлепеният на безконечна лента плат се придвижва на разстоянието, определено от рапорта, а шаблоните остават постоянно на определеното място и се повдигат при придвижването на плата. Платът се подава от голямо руло на машината, преминава през опъващи валащи и оправачи на ивите и в опънато състояние се залепва на безконечна гумирана лента, придвижва се с нея и се печата. При движението на плата шаблоните се повдигат, след това се спускат и се притискат към печатания плат, раклата разтрива печатната паста, шаблоните се повдигат, платът се премества на разстояние един рапорт и печатането се повтаря. На края на машината напечатаният плат се отлепва и се подава в камерна сушилна за изсушаване. Гумираната лента се измива, избърсва се, талкира се и се подава за залепване на нов плат.

Съществуват няколко конструкции машини, които се различават в различни детайли, но всички работят по описания начин. Различия се наблюдават в конструкцията на раклите, като движението им е с помощта на индивидуален двигател или с магнити, инсталирани под безконечната лента. Всички описани операции, вкл. подаването на печатната паста, се извършват автоматично. Произвеждат се машини, които могат да работят с различен брой цветове. По принцип е възможна работа до 24 цвята, но по-често се използват машини за нанасяне на 8, 10 или 12 цвята. Прецизността на тези машини е 0,2 mm, обслужват се от 2-3 работника. Производителността на тези машини зависи най-вече от печатния рапорт и е толкова по-голяма, колкото той е по-голям. При рапорт 64 cm, който е и най-често прилаганият, часовото производство достига до 400 m. Важен елемент на печатните машини е сушилната, която трябва да осигури движение на плата по водещите валащи само от ненапечатаната страна.

Филмово печатане на машини с въртящи се цилиндрични шаблони.

Появата на тези машини представлява поредната стъпка в усъвършенстване на текстилното печатане, както по отношение на качеството, така и за производителността. Машините с цилиндрични шаблони съчетават в себе си преимуществата на филмовия печат с високата производителност на рулопечатните машини, които ще бъдат разгледани по-долу. В тези машини платът се движи непрекъснато с определена скорост, залепен върху безконечна подложка, и печатането се осъществява чрез притискане на шаблони, изработени по технологията за плоските ситови шаблони, но оформени под формата на цилиндър.



Фиг.5.4. Филмова печатна машина с въртящи се валячни шаблони: (1) - входящо устройство; (2), (3) - устройство за залепване; (4) - глави, задвижващи шаблоните; (5) - подаване на печатната паста; (6) - перална за безконечната подложка; (7) - главен команден пулт; (8) - дюзова сушилня.

Печатната паста се поставя вътре в шаблона и преминаването ѝ върху плата става с помощта на въртящи се гумени или метални ракли, които се притискат към ситото благодарение на собствената си маса или на магнитен принцип. Другите елементи на машината са аналогични на машините с плоски шаблони, като устройствата за залепване и отлепване на плата, за измиването на носещото безконечно платно, сушенето, подаването на печатната паста и др. На фиг.5.4. е показана схема на филмова печатна машина с въртящи се валячни шаблони.

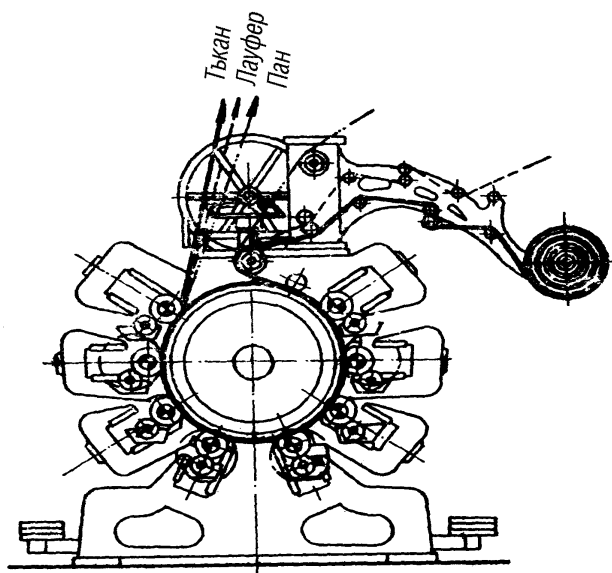
Ротационните филмови печатни машини имат редица предимства, по важните от които са: висока производителност - около 3000 m/h; бърза смяна на десените и разцветките; възможности за печатане на многоцветни рисунки; възможност за получаване на растерни и полутонови ефекти; по-малки разходи за производството на печатните форми в сравнение с тези при медните валяци; лесно обслужване.

1.3.3. Машинно печатане с цилиндрични метални печатни форми (рулопечатни машини)

Рулопечатните машини имат универсални възможности, но основното им приложение е при печатането на памучни, ленени, копринени платове и трикотаж и смесите им със синтетични влакна. Имат изключително висока производителност и поради това печатането с тези машини е икономически

изгодно, когато се печатат големи еднотипни количества. При производството на ограничени количества от един десен печатането на рулопечатни машини се явява неефективно, поради големите инвестиции за самите машини и съоръжения, както и много големите разходи за изработването на печатните форми за даден десен. Освен това, смяната на един десен или разцветка с друга е бавен и поглъщащ много труд процес. Към недостатъците трябва да се прибави и силното опъване на платовете по време на печатането, което ограничава приложението на тези машини за по-лесно деформиращи се платове.

Класическата конструкция на рулопечатната машина не е претърпяла сериозни изменения, като се изключат редица технически усъвършенствания, довели до увеличаване на скоростта на движение на плата, респ. до повишаване на производителността. Принципната схема на една такава печатна машина е показана на фиг.5.5. Както се вижда от фигурата на носещи рами са монтирани всички части на машината, лагерите за барабана и печатащите валяци, стойките за ваните с печатните пасти и др. Показаният в средата барабан е всъщност повърхността, върху която се осъществява печатането. Неговият диаметър се изменя в зависимост от броя на печатащите валяци. При едноцветна машина той е 300 mm и над 2000 mm за 10-12-цветна. За получаване на еластичност барабанът е обвит с вълнен или друг подходящ плат. Върху този плат се движи безконечна еластична подложка, наричана най-често “пан”, която носи платът за печатане. За предпазване на гумираната безконечна подложка от зацапване с печатна паста се използва придружаващо платно, от памук или синтетични влакна, наричано най-често “лауфер”, което периодично се сваля и изпира.



фиг.5.5. Рулопечатна машина

Около барабана, на специални гнезда върху рамите, са монтирани печатащите валяци с вдлъбната гравюра. Валяците са надянати на специални шипове, които осигуряват свободното им въртене, приближаването и отдалечаването им от барабана. Печатната паста се нанася върху печатащия валяк с помощта на пренасящ валяк, покрит с грапава гумена обвивка или четка.

Пренасящият валеж е потопен в коритото с печатната паста. Той нанася върху валежа голямо количество паста, която покрива цялата повърхност на валежа и запълва гравюрата, която трябва да се отпечата на плата. Почистването на излишната печатна паста става с остра метална ракла - нож, фино заточена и поставена в специални държатели. Раколният нож е много важна съставна част на печатната машина. От неговото добро изостряне, изравняване и правилно поставяне в много голяма степен зависи качеството на печата.

Печатащите валежи са кухи медни цилиндри с повърхностно гравирание. Те се изливат под налягане от електролитна мед. Възможно е използването на стоманени тръби с медно покритие с дебелина 2-10 mm. Притискането на печатащите валежи може да стане с пружини или както е в по-модерните изпълнения - с хидравлични или пневматични устройства, с които се постига безстепенно регулиране и точно отчитане на натиска.

Неразделна част на рулопечатната машина е сушилната, в която платът влиза веднага след напечатването му. Тя представлява камера, в която платът се движи на ролки, а загряването е с топъл въздух. В по-новите конструкции се използва дюзово сушене, като сушилният агент се вкарва от двете страни със сравнително висока скорост. Това спомага за бързото сушене и дава възможност печатането да се осъществява с висока скорост. Съвременните машини работят със скорост 80-150 m/min, а в по-редки случаи при малоцветни десени и до 200 m/min.

Описанието на различните начини за текстилно печатане показва голямо разнообразие на печатната техника. По-долу са дадени осреднени данни, които определят ефективността на съответните методи за печатане, според производителността им: ръчно печатане с калъпи - 10 m/h; филмово печатане (ръчно) - 40 m/h; филмово печатане с плоскопечатни машини - 500 m/h; филмово печатане с ротационна филмова машина - 1800 m/h; валежна печатна машина с медни валежи - 2400 m/h.

Тези данни са на основата на 3-4 цветни десени и средни партиди на печатане от десен и разцветка. Когато се печатат машинно по-големи партиди, производителността може да се повиши значително.

За да бъде ефективно печатането, за различните начини на печат, минималното количество напечатани платове е следното: ръчно печатане с калъпи - 10 m; филмово печатане (ръчно) - 40 m; филмово печатане с плоскопечатни машини - 250 m; филмово печатане с ротационна филмова машина - 500 m; валежна печатна машина с медни валежи - 1200 m.

1.3.4. Изработване на формите за текстилно печатане

Шаблони за филмово печатане.

За получаването на шаблони за филмов печат е необходимо най-напред от рисунката да се откопират върху прозрачно фолио точните копия на фигурите за всеки цвят. Прозрачното фолио, с копираните в черно фигури, се поставя върху предварително подготвения шаблон, представляващ правоъгълна рамка с опънато на нея сито. Върху ситото се нанася светочувствителна смес, която след излагане на светлина става неразтворима във вода. Разтворими остават само

онези части, които са били защитени от черните петна на негатива на съответната фигура. След измиване с вода на тези места ситото остава свободно за преминаването на печатната паста. Останалите части се защитават с подходящ неразтворим лак, най-често хлоркаучуков, което прави шаблона устойчив на механичните въздействия при движението на раклата. Възможен е и обратният начин - покриване на цялата повърхност на ситото с лак, нанасяне върху него на светочувствителна смес и следващо отваряне на фигурите чрез разтваряне на лака, на незащитените места, с подходящ разтворител. Получаването на плоски шаблони за филмов печат е сравнително лесно и не изисква скъпоструваща апаратура, осъществява се бързо, което е и едно от най-важните предимства на филмовия печат.

Основен момент при изработването на шаблоните е изборът на подходящо сито. Ситото трябва да изпълнява редица изисквания, като определена еластичност, механична здравина и устойчивост на триене и др. Особено подходящи материали за направата на сита за печатане са полиамидната и полиестерната коприна. В миналото са се използвали сита от естествена коприна и такива направени от бронз. При избора на сита, наред с изтъкнатите изисквания, много важно е да се подбере правилно гъстотата на ситото. За печатане на контури и дребни фигури трябва да се използват по-фини сита, а за печатането на големи полета - по-груби такива. Шаблоните за плоскопечатните филмови машини се получават по аналогичен начин.

Принципът за получаването на цилиндричните ситови шаблони е сходен. Копирането се извършва с помощта на гравирани стоманени валяци и галванично отлагане на никел и получаването на никелово фолио със съответната фигура. Следва отмиване на разтворимия слой и лакиране на шаблона.

Гравирание на медни валяци.

Този процес е много важен за получаването на качествено напечатани платове. Съоръженията за гравьорното производство са сложни и скъпи. Обслужването им изисква висококвалифицирани специалисти. По тази причина този процес е икономически изгоден само тогава, когато в съответните фабрики се извършват всички обработки, като гравирание на нови и възстановяване на стари валяци, медно напластяване, ремонтване на дефектирани валяци и др. Обикновено гравиранието се централизира за няколко печатни фабрики.

Медните валяци се гравират по следните начини: молетарно; пантографно; фотогравирание.

Молетарното гравирание се използва рядко, защото е бавно и скъпо. По този начин най-напред се изготвя матрица (молета). Тя представлява малък цилиндър от мека стомана, чийто размер се подбира съобразно с рапорта на рисунката. Гравиранието ръчно матрица се закалява и с нея се гравира медния валеж

Гравиранието с пантограф се извършва по-бързо и е по-евтино от молетарното. По този метод десенът се нанася на цинкова плоча, от която се пренася на медния валеж. Пренасянето се извършва с пантограф, който при движение на копирната игла по гравюрите на десена, с помощта на диамантени резци гравира медният валак. В последно време се използват автоматизирани пантографи, кои-

то пренасят рисунката от хартия направо върху валяка, много бързо и прецизно.

Фотографирането е най-широко използваният метод. Той е бърз и рентабилен. Рапортираната рисунка се фотографира с голямоформатна фотокамера, като за всеки цвят се получава отделен негатив. С използването на различни растери и други прийоми на фотографията може да се постигнат полутонови ефекти, напр. по-светли или по-тъмни нюанси от един и същи цвят. Чрез копиране на негативите за всеки цвят се получава по един позитив. Копирането се извършва като негативът се опъва върху меден валяк, повърхността на който е покрита със светочувствителен лак, и се експонира с подходящ светлинен източник. На неосветените места лакът остава разтворим, десенът се проявява и на тези места валяка се разяжда с помощта на смес от железен хлорид и азотна киселина. След гравиранието валяците се шлифоват, полират и хромират.

1.4. Обработка на текстила след печатане

Напечатаните текстилни материали се подлагат на допълнителни операции, които включват: сушене; фиксиране; пране.

1.4.1. Сушене

Сушенето на текстила след печатането е необходима операция, за предотванване от зацапване при евентуалното съхраняване и транспортиране, преди фиксирането. Необходимостта напечатаният плат да се движи само по опаковата си страна изисква подходяща конструкция на сушилните, които обикновено са синхронизирани с печатните машини. Това предполага възможност за промени в ефикасността на отстраняване на влагата в зависимост от скоростта на печатане, което може да се променя при промяна на десените. Единствено при ръчното филмово печатане на маси, напечатаните платове се изсушават на място, като се закачат над печатните маси.

Използват се различни конструкции сушилни. В по-старите решения, най-вече при рулопечатните машини, са използвани т.нар. мансарди или камерни сушилни, в които платовете се движат “охлювно” и се обдухват от нагрят в калорифери въздух.

За ускоряване на сушенето днес се използват предимно дюзови сушилни. При тях платът следва движението на няколко водещи валяка, всеки със самостоятелно задвижване. В зависимост от начина на обдухване на плата от сушилния агент (топъл въздух или нагрети газове) дюзовите сушилни са два типа - с директно дюзово обдухване на повърхността на плата и с тангенциално дюзово обдухване.

По-малко разпространени са цилиндричните сушилни, при които напечатаният плат се движи в директен допир до нагрети метални цилиндри. Тези съоръжения имат висока производителност, но контактът с нагрят метална повърхност може да доведе до протичане на нежелани процеси в отпечатъците и пресушаване. Цилиндричните сушилни са подходящи за сушене на платове напечатани с пигменти.

1.4.2. Фиксиране

Фиксирането е процес, при който се осъществява свързването на багрилата с текстилните влакна. При него протичат всички познати от багрено физико-химични процеси, които имат за резултат получаването на устойчиви отпечатъци с ярки и чисти цветове. Както вече бе изтъкнато фиксирането наподобява багрено, но се извършва при значително по-неблагоприятни условия. Необходимо е филмът от печатна паста, образуван на повърхността на материала, да поеме влага и набъбне, разтворимите компоненти да се разтворят и да бъдат адсорбирани от влакната. Под влияние на високата температура съгъстителите загубват колоидхимичните си свойства, което улеснява дифузията на багрилата към текстила. Правилно подбраните условия за фиксиране при различните класи багрила в много голяма степен определят качеството на печатането, като особено важни са те за по-добрата използваемост на багрилата и получаването на интензивни и брилянтни оцветявания.

Най-общо казано фиксирането се провежда в условията на висока влажност и повишена температура. Прилагат се няколко начина за влажностно-топлинната обработка, които могат да бъдат периодични или непрекъснати:

- фиксиране с наситена пара при обикновено налягане;
- фиксиране с прегрята пара при атмосферно налягане;
- фиксиране с пара при повишено налягане.

Изборът на най-подходящия начин за фиксиране зависи от вида на използваните багрила и текстилни материали.

Периодично действащите запарни апарати обикновено са вертикални или хоризонтални затворени автоклави. В тях платовете се вкарват навити на подходящи устройства, позволяващи преминаването на парата във всички части на автоклава. Равномерното движение на парата и с това осигуряването на еднакви условия е много важна предпоставка за получаването на качествени отпечатъци. Периодично действащите запарни устройства имат малко значение и се прилагат главно при ръчното филмово печатане. По-голямо приложение имат непрекъснатото действащите запарни камери. Известни са многобройни конструкции запарни камери, но общото във всички е стремежът за оптимално навлажняване на плата при висока температура. Конструктивни различия има в начина на водене на плата, напр., на дупли, с долни и горни водещи валяци и много други.

Съоръжения, работещи с температура над 100°C, могат да се използват не само за фиксиране на багрилата, но и за стабилизиране на размерите на текстилните материали.

Условията на фиксирането силно зависят от използваните багрила, например при къпните багрила трябва да се избягва влизането на въздух в запарната камера, а при някои чувствителни на редуктори багрила това е желателно. Проявяването на разтворимите форми на къпните багрила изисква наличието на кисели пари и т.н.

1.4.3. Пране на фиксираните платове

След фиксирането, т.е. след като багрилата са се свързали трайно с

текстила, е необходимо пране, което да отстрани всички вече ненужни съставки на печатната паста. Стъжителят и спомагателните средства, играещи една или друга роля в процеса на печатане или фиксиране, трябва да се отстранят напълно, за да може материалът да получи своята естествена мекота и еластичност. Прането има за задача и отстраняването на нефиксираното багрило, с което отпечатъците придобиват необходимата чистота на цветовете и устойчивости, присъщи на използваните багрила.

Прането се извършва изключително машинно, като се прилагат два начина - пране в свободно състояние на безконечно въже или в широко състояние, т.е. в пълна ширина. Условието на провеждане на прането зависят от употребените багрила и са аналогични на тези, използвани след багрено. Например, прането на платове напечатани с директни или кисели багрила става в студена или хладка вода с ограничено използване на детергенти, докато прането на напечатаните с кюпни или неразтворими азобагрила е продължително и се провежда при врене и добавка на перилни средства.

Пране на напечатаните и фиксирани платове във вид на въже. Този начин на пране се прилага при наличието на по-малки количества платове, например след ръчно филмово печатане. Обикновено то се провежда на периодично действащи хаспеларати, подобни на тези използвани при багрено. Предпочитат се такива с правоъгълни хаспели с по-висока скорост на въртене. Прането се извършва с непрекъснато течаща вода и продължава до пълното отстраняване на ненужните съставки на печатната паста.

Пране на напечатаните и фиксирани платове в широко състояние. За тази цел се използват различни конструкции т.нар. широкоперални машини. Те са идентични с използваните за пране на обезскробени, избелени, мерсеризирани и обагрени платове. Прането в широко състояние се прилага при почти всички видове платове. При наличието на модели, работещи без или с минимално опъване, могат да се перат и тънки, чувствителни на деформации, платове. Широкопералните машини имат висока производителност и предпазват платовете от образуването на трайни гънки, каквито много често се получават при прането на въже.

Съвременните широкоперални машини са продукт на дълга еволюция, която доведе до тяхното усъвършенстване. То се състои в:

- интензифициране на циркулацията на течността по време на прането;
- намаляване на разхода и обема на водата в отделните секции на машината;
- намаляване на опъването и деформацията по време на прането; програмиране и регулиране на основните параметри на процеса - температура, продължителност, скорост и др.;
- автоматично подаване на добавките и подържане на постоянни концентрации на основните химикали през целия процес;
- възможност за релаксация на платовете, подложени по време на предходните процеси на определени деформационни усилия.

2. Печатане на текстил от целулозни влакна

Текстилни материали от целулозни влакна се печатат в големи количества, тъй като те са подходящи за изработването на масови артикули за дамско и детско облекло, десенирането на което чрез печатане дава големи възможности за разнообразяване на асортимента им. Основен дял заема памукът, но изкуствените целулозни материали и ликовите влакна също така имат място в печатането.

Печатането на текстил от целулозни влакна може да се извърши по всички споменати начини. В миналото те се печатаха изключително на рулопечатни машини, но в последно време все по-широко се използват филмовите печатни машини. Над 80% от десените се печатат директно, а останалите - чрез разяждане или резервиране. При печатането на текстил от целулозни материали могат да се използват много видове багрила, като подборът им зависи от изискванията към съответните артикули.

2.1. Печатане с директни багрила

Директните багрила намират ограничено приложение в печатането, най-вече поради незадоволителните им устойчивости. Известни трудности се срещат и при разтварянето на багрилата, независимо от използването на висококонцентрирани марки. За подобряване на разтворимостта се използват различни хидрофилни добавки (глицерин, тиоетиленгликол, етиленгликол и др.). Карбамидът присъства във всички рецепти като хидротропно вещество, което осигурява висока влажност на отпечатъците и с това подпомага разтварянето на багрилата в процеса на фиксиране. Използват се сгъстители с добра разтворимост и изпираемост, тъй като прането на напечатаните платове се провежда при ниска температура. Най-често печатните пасти се сгъствяват с нишестени или целулозни етери, галактоманани и трагант, докато гума арабика и алгинати се прилагат по-рядко. Поради чувствителността на директните багрила на редуктори в пастата, се поставят органични окислители, които предпазват багрилата от редукционното действие на употребените сгъстители. Използваните препарати са най-вече производни на *m*-нитробензолсулфоновата киселина.

Печатната паста се приготвя като багрилото се разтваря в гореща вода заедно с разтворителите и карбамида и се смесва със сгъстителя. След охлаждане се добавя алкално средство, най-често натриев карбонат или фосфат и органичен окислител.

Една типична паста за печатане с директни багрила, на целулозни материали, има следния състав: багрило - 5-50 g; карбамид - 20-150 g; разтворител - 10-50 g; вода - 408-205 g; сгъстител - 550-520 g; натриев карбонат - 2-10 g; органичен окислител - 5-15 g; общо - 1000 g.

След печатането платовете се сушат и запарват при 102-103°C в продължение на 45-60 min. Прането се извършва със студена и хладка вода. След прането може да се проведе обработка за подобряване на устойчивостите на багрилата.

Голяма част от директните багрила напълно се разрушават от редуктори и

получените разпадни продукти са водоразтворими и могат изцяло да се отстранят при прането.

Това дава възможност под тъмни фонове, обагрени с директни багрила, да се получат бели и цветни фигури чрез разяждане. В зависимост от характера на багрилата могат да се ползват неутрални или алкални пасти. Разяждането на фона става с помощта на различни редукиционно действащи средства. Най-често се използва натриев формалдехид сулфоксилат, известен с търговското си наименование Ронгалит С. Печатната паста се приготвя, като редукторът се разтварят във вода и на студено се разбърква със сгъстителя. Към последния се добавя цинков или титанов оксид за подобряване видимостта на фигурите и оптически избелител. Примерният състав на такава печатна паста е: редуктор (Ронгалит С) - 80-200 g; гореща вода - 280-225 g; сгъстител - 590-525 g; цинков оксид - 50-50 g; общо - 1000 g.

При някои по-трудно разрушаващи се багрила се добавя антрахинон, който има каталитично действие и алкален агент.

За получаване на цветни фигури към тази паста се добавя кюпно багрило. Увеличава се количеството на редуктора и на алкалния агент. Изсушените платове се фиксират по-кратко 10-12 min при 102-103°C.

2.2. Печатане с кюпни багрила

Кюпните багрила намират много голямо приложение за печатане на текстил от целулозни влакна. Това се дължи на споменатите вече изключително добри устойчивости и на възможността за получаването на свежи и ярки отпечатъци в почти цялата гама на спектъра. Наред с това, за печатане с кюпни багрила, са разработени много надеждни методи, които позволяват високи скорости на печатането и на следващите операции.

За разлика от гладкото багрение при печатането кюпното багрило се отлага върху материала под формата на неразтворим пигмент и едва при фиксирането протичат процесите на неговата редукия, разтваряне и свързване с влакната. Краткото време на фиксиране затруднява протичането на тези процеси, което налага при печатането да се използват багрила, при които редукията протича по-бързо. Това изисква и подбор на багрилата, производството им в по-fino дисперсна форма, използването на стабилизирани редуктори и др. В миналото е провеждано печатане с предварителна редукия и разтваряне на багрилото, но поради редица технологични недостатъци днес то не намира приложение

Печатането с кюпни багрила се провежда по два метода, които се различават по състава на печатната паста и начина на фиксиране.

2.2.1. Еднофазен метод за печатане с кюпни багрила

Този метод е широко разпространен и е известен още като ронгалит поташен метод, наименование добило разпространение в зависимост от съставките на печатната паста. Печатането се провежда в една фаза, което изисква използването на багрила, размерът на частиците на които е в границите 0,25-15 μm . Печатната паста съдържа освен багрилото и сгъстителя, още редуктор и алкално средство. Редукията и получаването на натриевата сол на левко

формата на багрилото става по време на запарването. За подпомагане на редуцията и по-пълното фиксиране на багрилата, към печатната паста се добавят някои хигроскопични вещества, като глицерин, етиленгликол, тиодигликол и др.

Като редуктор в еднофазния метод се използва споменатият вече Ронгалит С, който представлява стабилизирани с формалдехид натриев сулфоксилат - $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Употребата на стабилизирани форми се налага за предотвратяване на нежелана редукция преди фиксирането, което гарантира стабилност на печатните пасти и по-пълно използване на багрилата. Разлагането на натриевия формалдехид-сулфоксилат започва при температури близки до 100°C и в присъствие на влага.

Отделеният при тази реакция водород редуцира кюпните багрила и в присъствие на алкали се получава натриевата сол на левкоформата, която е разтворима и има сродство към целулозния материал. Количеството на редуктора в печатната паста зависи от отнасянията на багрилото и начина на печатане (ръчен, филмов или с гравирани валяци). При печатане с гравирани валяци на десени с тъмни тонове количеството му е 80-100 g/kg паста, в редки случаи до 130-140 g/kg. За светли тонове е достатъчно 40-50 g/kg. Около 20-30% повече редуктор се използва при филмовото печатане, тъй като скоростта на печатане е по-ниска и загубите от окисление на въздуха са по-големи.

Натриевата основа, която е основното алкално средство при багрнето с кюпни багрила, тук не може да се използва, тъй като при сушенето нейната концентрация силно се повишава и предизвиква крепирание на памучните платове.

Най-често използваната алкална сол е калиевият карбонат (K_2CO_3), наричан обикновено поташ. Той е хигроскопичен и осигурява достатъчно влага при фиксирането, поради което редуцията се влияе по-малко от параметрите на запарната камера. Поташът е много подходящ при фиксиране с прегрята пара, докато при наситена пара се предпочита калцинираната сода (натриев карбонат - Na_2CO_3), която поради малката си хигроскопичност предпазва отпечатъците от разливане. Обикновено с поташ се получават по-брилянтни оцветявания, но поради по-високата му цена много фабрики работят със смес 1:1 от сода и поташ.

Количеството на поташ в печатната паста е около 100-110 g/kg паста, като при използване на индигоидни багрила неговото количество може да се намали до 40-60 g/kg.

Всички съгъстителни, които са устойчиви на действието на алкали, са подходящи за печатане с кюпни багрила по ронгалит-поташния метод. На практика най-често използваният съгъстител е нишесте или смес нишесте-трагант и най-вече тройната комбинация нишесте-трагант-декстрин. С тази смес се получават интензивни отпечатъци с ясни контури и добра равномерност. Много подходяща е комбинацията модифицирано нишесте (например, британска гума) и галактоманан. Съгъстителни като британската гума, декстринът и други, които имат редуционни свойства са предпочитани.

Приготвянето на печатните пасти става като компонентите се смесват на студено и се филтрат. Най-често се приготвят пасти "майки", които непосредствено преди печатането се разреждат с т.нар. купюр. Последният съдържа, в намалени количества, всички съставки на печатната паста (без багрилото). Една

примерна печатна паста “майка” съдържа: багрило (паста) - 200 g; глицерин - 80 g; поташ/сода 1:1 - 250 g; Ронгалит С - 125 g; сгъстител - 345 g; общо - 1000 g.

Купюрът за разреждане съдържа: глицерин - 80 g; поташ/сода 1:1 - 130 g; Ронгалит С - 80 g; сгъстител - 710 g; общо - 1000 g.

Веднага след напечатването платовете се сушат. За да се избегне разлагането на редуктора сушенето трябва да се провежда при невисока температура (80-90°C) и възможно бързо, като в сухия плат остатъчната влажност трябва да е възможно ниска. Веднага след сушенето материалът се охлажда. Ако фиксирането не може да се осъществи веднага, платовете се съхраняват в сухи помещения, без достъп на пряка слънчева светлина и при отсъствие на кисели пари.

Фиксирането се извършва в запарни камери, обикновено с непрекъснато действие, с помощта на наситена или слабо прегрята пара при 102-103°C в продължение на 8-10 min. По време на фиксирането в запарната камера не трябва да се допуска навлизането на въздух, дори и в съвсем малки количества.

Окислението на левкоформата на багрилото започва веднага след излизането му от запарника, но за пълното му протичане, по време на следващото пране в първите 1-2 корита на широкопералната машина се поставя окислител, напр. водороден пероксид или калиев бихромат и оцетна киселина. Окислението в присъствие на киселина се предпочита. В следващите корита прането се провежда с добавка на перилни средства при 80-90°C.

2.2.2. Двухазен метод за печатане с кюпни багрила

Печатането се извършва в две фази: I-ва фаза - печатане с печатна паста, съдър-жаща нередуцирано багрило и сгъстител; II-фаза - напояване на фулар на напечатания и изсушен материал с алкален разтвор на редуктор и следващо запарване.

Предимствата на двухазния метод в сравнение с еднофазния са много:

- използва се много по-широка гама от багрила, тъй като по-високият редокси потенциал на системата по време на фиксирането е в състояние да редуцира и по-трудно реагиращите багрила;
- получават се по-интензивни и брилянтни отпечатыци;
- напечатаните и изсушени платове могат да престояват, преди фиксирането, неограничено време без влошаване на качеството им;
- изискванията спрямо параметрите на използваната пара са много малки;
- запарните апарати увеличават производителността си;
- при констатиране на дефекти при печатането платовете се изпират лесно и се печатат отново;
- печатните пасти могат да престояват продължително време без да променят свойствата си.

Печатната паста се състои от багрило и сгъстител, така че при нейното приготвяне няма никакви трудности. Много важно, обаче е да се използва подходящ сгъстител, тъй като във втората фаза има опасност от препечатване на

фигурите върху валяците на фулара и зацапване на алкално-редукционния разтвор. По тази причина е наложително да се използват сгъстители, които бързо коагулират при контакта им с алкалния разтвор и възпрепятстват преминаването на багрилото в разтвора. В същото време филмът, образуван от сгъстителя, трябва да бъде достатъчно порьозен, за да се осъществи контакт на нередуцираното багрило с алкалния разтвор на редуктора.

На тези изисквания отговаря смес от коагулиращ и некоагулиращ сгъстител, като последния разрохва структурата на гела от коагулацията сгъстител. Като коагулираща съставка днес изключително се използват алгинати или производни на карубин и гуаран. За ускоряване на коагулацията им, банята на фулара съдържа коагулиращи добавки, най-често боракс - за карубиновите и алуминиев сулфат - за алгинатните сгъстители. Като некоагулиращ сгъстител се предпочита нишесте или негови разтворими производни. Съотношението между двата вида сгъстители много зависи от печатната техника. При печатането с валяци то е 1 част коагулиращ и 2-3 части - некоагулиращ. При филмовото печатане частта на коагулиращия сгъстител се увеличава и на 1 част от него се падат 0,5-0,7 части некоагулиращ.

Една стандартна печатна паста за печатане по двуфазния метод има следния състав: багрило (паста) - 50-200 g; вода - 250-150 g; сгъстител (високовискозен алгинат) - 450-150 g; сгъстител (карубинов етер) - 100-200 g; сгъстител (нишестен етер) - 150-300 g; общо - 1000 g.

Напечатаният материал след изсушаване се пропива с разтвор, който съдържа редуктор и алкали. Точният състав на този разтвор зависи от вида на използвания коагулиращ сгъстител и условията на запарване. Приблизителният състав на разтвора е: редуктор - 60-100 g/l; натриева основа (32,5%) - 20-40 g/l; натриев карбонат - 60-40 g/l; боракс или алуминиев сулфат - 5-15 g/l; мокрител, устойчив на алкали - 1-3 g/l. Възможна е добавката на около 100 g/l сгъстител от нишестени деривати за ограничаване преминаването на багрилата от отпечатъците във фулардния разтвор.

Изборът на редуктор е важен. Натриевият хидросулфит би могъл да се използва, но неговата склонност към разлагане във водна среда го прави не особено подходящ. В момента единственият продукт, който има значение за двуфазния метод, е хидросулфит, стабилизирани с ацеталдехид и амоняк (търговско наименование Ронгал А). Той е стабилен при температура под 100°C, с висок редокси потенциал и бързо разлагане при висока температура. Използваният при еднофазния метод Ронгалит С, поради по-ниската му редукционна способност, се използва много рядко.

Двуфазното печатане с кюпни багрила осигурява по-лесно фиксиране на багрилата. Материалът носи със себе си голямо количество влага, което свежда ролята на наситената или прегрята пара до доставчик на топлина. По тази причина изискванията към параметрите на парата са много ниски, което осигурява ефикасна работа на запарните съоръжения, а също така възможност за интензификация чрез повишаване на температурата до 125-130°C. При тези условия престояването на напечатания материал във фиксажната камера се свежда до 20-30 s, тъй като редукционните и дифузионните процеси протичат с

голяма скорост. Редукторът се изразходва напълно, което улеснява следващото окисление на багрилото. Прането на платовете се извършва по начина, описан при еднофазния метод.

По принцип е възможно да се осъществи разяден печат върху обагрения с кюпни багрила. Разрушаването на багрилата става с помощта на силни окислителни, например смес от бихромат и сярна или оксалова киселина. Поради силното повреждане на целулозния материал този начин има само теоретично значение. Възможно е използването на редуктори в комбинация с продукти, които предотвратяват окислението на левкоформата и с това позволяват нейното отстраняване от целулозния материал. И този начин е труден за контролиране и също няма почти никакво приложение.

2.3. Печатане с разтворими форми на кюпните багрила

Тези багрила са удобни за печатане, но високата им цена сериозно ограничава приложението им. Съставът на печатните пасти зависи от избора на метод на проявяване на багрилото. По аналогия с багренето тук може да се приложи нитритният метод с използване на проявна баня. По същество този метод е двуфазен, тъй като необходимите за фиксирането хидролизиращи и окислителни добавки се нанасят след печатането в проявителна баня. В този случай печатната паста съдържа освен багрилото, разтворено в гореща вода с помощта на разтворител, още и натриев нитрит. За по-голяма стабилност се добавя и малко калцинирана сода. След печатане и изсушаване платът се прекарва през баня, съдържаща 20 g/l сярна киселина при 60-70°C в продължение на 10-20 s. Следва кратко запарване на пропития с киселина материал. Съществуват варианти за фиксиране при запарване в присъствие на кисели пари или чрез замяна на натриевия нитрит с продукти, които по време на запарването отделят необходимите хидролизиращи и окислителни реагенти, например съотв. амониев суфоцианид (NH_4CNS) и натриев хлорат (NaClO_4).

2.4. Печатане с реактивни багрила

Реактивните багрила намират много широко приложение за печатане на текстил от целулозни влакна. Наличието на широка гама от багрила с брилянтни цветове и отлични устойчивости, съчетани с надежден и не особено сложен технологичен процес, са основните предпоставки на тяхното развитие. Може да се каже без преувеличение, че печатането с реактивни багрила и пигменти определя днес облика на този отрасъл на текстилната индустрия.

Сродството на реактивните багрила към целулозните влакна се определя от възможността за реакция с хидроксигрупите на целулозата, която протича в алкална среда. Наред с тази реакция, багрилата могат да взаимодействат с всички съставки на печатната паста, които съдържат хидроксигрупи, вкл. водата и сгъстителите. Тази реакция, която води до хидролиза на багрилото и отстраняване на реакционноспособните му групи, е основният проблем и при печатането с реактивни багрила, подобно на багренето. Нейното пълно елиминиране или ограничаването ѝ са гаранция за по-доброто използване на багрилата и получаването на ярки и устойчиви отпечатащи. Както при багренето

и тук добавянето на алкално средство се извършва по-късно. При печатането проблемът се усложнява от задължителното присъствие на сгъстители, съдържащи хидрокси групи.

Печатането с реактивни багрила се провежда по еднофазен и двуфазен метод. Съществената разлика между двата метода е присъствието или отсъствието на алкалното средство в печатната паста. При еднофазния метод печатната паста съдържа всички съставки, необходими за печатането и фиксирането на багрилото, докато при двуфазния метод, алкалният агент се нанася върху напечатания плат непосредствено преди или по време на фиксирането.

2.4.1. Еднофазен метод за печатане с реактивни багрила

При този метод технологичният процес е много опростен. Печатната паста съдържа алкалното средство и други добавки и след печатането платовете се подлагат на обикновено запарване.

Печатната паста се приготвя по установения начин, като багрилото се разтваря във вода и се смесва със сгъстителя, след което се добавят и останалите необходими съставки. Независимо от много добрата разтворимост на реактивните багрила, добавката на карбамид е задължителна. Карбамидът подобрява разтворимостта на багрилата, осигурява достатъчно влага при запарването и с това облекчава процесите на дифузия и фиксиране. Количеството карбамид варира между 50 и 100 g/kg. В отсъствие на карбамид отпечатъците са по-неравномерни и с нисък интензитет, а присъствието му в големи количества води до разливане на фигурите. Пастите за печатане на вискозни материали изискват по-големи количества карбамид, поради по-високата хигроскопичност на тези влакна. При запарване с наситена пара карбамидът се намалява до 40-50 g/kg, докато сушене и запарване при 120-130°C изисква увеличаването му над 100 g/kg.

Алкалният агент при еднофазния метод почти винаги е натриев бикарбонат, който поддържа ниска алкалност на печатната паста (pH 8-8,5) и с това до голяма степен намалява хидролизата на багрилата. Повишаването на температурата по време на сушенето и особено при запарването предизвиква преминаването на бикарбоната в карбонат, алкалността се повишава до около pH 10-10,5, което е достатъчно за протичане на химичното взаимодействие на багрилата и целулозните влакна. Количеството на бикарбоната при различните реактивни багрила се изменя от 10 до 30 g/kg, в по-редки случаи, например при хлорпиримидинови багрила - до 40 g/kg. В последния случай може да се използва и калцинирана сода (15-20 g/kg). За предпазване от нежелана редукция в пастата се прибавя и редуционен инхибитор.

Изборът на сгъстител се усложнява от възможната реакция на багрилото с неговите хидрокси групи. По тази причина днес почти единственият сгъстител, използван за печатане с реактивни багрила, е натриевият алгинат. Неговото "монополно" приложение се дължи на отсъствието в молекулата му на първични хидрокси групи, с които реактивните багрила реагират. Наред с това алгинатът като типичен полиелектролит, който съдържа по цялата си верига йонизирани карбокси групи, има висок електроотрицателен заряд, който отблъсква багрилните аниони и улеснява преминаването им от филма на сгъстителя във

влакната. Предпочитат се средновискозни алгинати. Използването на етерифицирано нишесте, галактоманани или синтетични сгъстители е много ограничено.

Примерният състав на печатна паста за печатане с реактивни багрила по еднофазния метод е: багрило - 10-80 g; вода - 370-345 g; карбамид - 100-150 g; сгъстител - 500-400 g; натриев бикарбонат - 10-15 g; органичен окислител - 10 g; общо - 1000 g.

Фиксирането по този метод може да стане с наситена пара при 102-103°C за 7-8 min, с прегрята пара 130-150°C - за 1-3 min или с горещ въздух при 150-170°C - за 30-60 s. Най-често използвано е запарването с наситена водна пара, тъй като по този начин се осигурява висок рандеман на багрилата, а и подходящите съоръжения са с универсални възможности. Използването на прегрята пара има някои преимущества, като съкратено време на обработка и достигане на много добра използваемост на багрилата, но широкото му приложение се ограничава от възможностите на машинния парк на по-малките предприятия. Фиксирането с горещ въздух е примамливо с възможността хидролизата на багрилата да бъде сведена до минимум. То може да се проведе при наличието на големи количества карбамид, който около 135-140°C се стапя и неговата стопилка, в която багрилата се разтварят, е реакционната среда за свързването с текстилните влакна. Независимо от това ограниченото набъбване на влакната има за резултат получаването на отпечатъци с по-нисък интензитет.

Прането на платовете, напечатани с реактивни багрила, е много сложен и отговорен процес. Това е така, защото прането трябва да осигури отстраняването не само на остатъците от печатната паста, но и на нефиксираното хидролизирано багрило. Последното притежава, макар и нисък, афинитет към влакната и се свързва с тях с междумолекулни връзки, което в значителна степен затруднява неговото изпиране. Пълното отстраняване на хидролизираното багрило е необходимо, за да се реализират високите устойчивости на химически свързаните багрила. Прането се извършва отначало със студена вода и едва след пълното избистряне се пере с вода, загрята до 80-90°C с добавка на нейногенни перилни средства.

2.4.2. Двухазен метод за печатане с реактивни багрила

При този метод печатните пасти не съдържат алкали, което ги прави устойчиви при престояване. Наред с това методът има и други предимства, като по-ниска степен на хидролиза на багрилата и възможности за прилагане на различни технологии, съобразно с възможностите на дадено предприятие.

В практиката намират приложение следните три модификации:

Светкавично запарване

Напечатаният и изсушен плат се напява на фулар с алкали и веднага се фиксира с прегрята пара при 125-130°C за 30 s. Разтворът съдържа: калцинирана сода - 100-200 g/l; натриева основа - (32,5%) - 25 g/l; готварска сол - 100 g/l; сгъстител (алгинат) - 50-200 g/l. Добавката на готварска сол и сгъстител има за цел предотвратяване мигрирането на багрилата по време на фулардирането.

Алкален шок

При тази модификация фиксирането на багрилата става при престоя-

ването им за около 15-20 s в горещ (80°C) разтвор, който съдържа: калцинирана сода - 150 g/l; натриева основа (32,5%-на) - 50 g/l; водно стъкло - 50-100 g/l; готварска сол - 200 g/l; сгъстител - 50-200 g/l.

Студено отлежаване

Прилага се в редки случаи, само когато предприятията не разполагат с друго оборудване. Платовете след печатането се фулардира с разтвор, съдържащ: калцинирана сода - 200 g/l; натриева основа (32,5%-на) - 50 g/l; готварска сол - 200 g/l; сгъстител - 50-200 g/l.

Мокрите платове, изстискани до около 100% остатъчна влажност, се навиват на руло със съпровождащо полиетиленово фолио (за предпазване от зацапване) и се оставят да престоят 2-6 h при обикновена температура. Следва пране по описаните начини.

Реактивните багрила са подходящи за оцветяването на фонове за разядно печатане, тъй като са неустойчиви на действието на редуктори и много от тях се обезцветяват напълно. По принцип технологията е близка до тази, използвана при директните багрила с известно увеличаване на количеството на редуктора.

Възможно е и получаване на цветни и бели фигури чрез резервиране. В този случай пастите съдържат киселина или кисели соли.

2.5. Печатане с неразтворими азобагрила

Тези багрила намират сравнително широко приложение за печатане на памучни тъкани, най-вече поради ниската си цена, много високи устойчивости и сравнително лекия технологичен процес. Както това бе показано при багрнето те се отлагат върху повърхността и вътрешността на влакната като неразтворим пигмент, в резултат на взаимодействие (купелуване) на две разтворими съединения - азо- и диазокомпонент. Печатането с неразтворими азобагрила има много модификации в зависимост от използваните продукти.

2.5.1. Печатане с диазокомпоненти върху предварително нафтолиран текстил

При този начин най-напред плата се напява с разтвор на азокомпонента (този процес се означава в техническата литература като нафтолиране) и след изсушаване върху него се печати паста, съдържаща диазокомпонента. При печатането като азокомпонент много често се използва анилида на β -оксинафтоената киселина, познат повече с тривиалното си наименование - Нафтол AS. Разтварянето на нафтола става по споменатите вече два начина - горещ или студен. Нафтолирането се извършва с концентрация на нафтола 10-15 g/l при 70-80°C и степен на изстискване около 80%. Поради чувствителността на нафтолирания плат на светлина и други въздействия, той трябва да се печати възможно бързо. Като диазокомпонент днес се използват изключително стабилизирани диазониеви соли, предлагани като търговски продукти.

За приготвяне на печатните пасте е необходимо разтворената в гореща вода диазониева сол (10-75 g/l) да се смеси със сгъстител. Реакцията между азо- и диазокомпонента се осъществява на студено още на печатната машина. Купелуването протича с различна скорост в зависимост от свойствата на диазо-

ниевите соли и е възможно в широки граници на рН. Диазониевите соли се делят на:

- бързокупелуващи - реагират в кисела среда (рН 4,5-5,5). Тук спадат почти всички червени и оранжеви соли;
- среднокупелуващи - реагират в слабо кисела среда (рН 5,5-6,3). Тук спадат някои червени, бордо и виолетови соли;
- бавнокупелуващи - реагират в неутрална или слабо алкална среда. Тук спадат всички сини и някои виолетови соли.

Като сгъстители се използват нишесте и неговите модификати, галактоманани и др., като изискването към тях е да бъдат устойчиви в кисела среда.

Фиксиране не е необходимо, тъй като неразтворимото багрило се е образувало по време на печатането. За отстраняване на сгъстителя и нафтола от ненапечатаните места се налага интензивно пране. Неразтворимите азобагрила имат ниски устойчивости на триене, което силно се влошава при не пълно отстраняване на повърхностно отложения азопигмент. Прането се извършва в слабо алкална среда със синтетично перилно средство и добавка на редуктор (например, натриев бисулфит - NaHSO_3).

2.5.2. Печатане със смеси от нафтоли и нитрозамини

Под действието на алкали диазониевите соли се дезактивират като се превръщат в нитрозоамини. Нитрозоамините са неактивни в алкална среда, което позволява разтварянето на нафтола в печатната паста (образува се натриев нафтолат), диспергатор, редукционен инхибитор (натриев хромат) и дезактивираната диазониева сол. Напечатаният и изсушен плат се фиксира в атмосфера на кисели пари при 102-103°C, при което протича реакцията на купелуване и образуването на азопигмента. В кисела среда нитрозоамина преминава в активния диазониев хидрат.

Възможно е използването на диазокомпоненти, стабилизирани по друг начин, например превръщането им в диазосулфонати, които са разтворими във вода и алкална среда. При загряване се разлагат и отделеният диазохидрат купелува с нафтола.

2.6. Печатане с пигменти

Пигментите са цветни органични съединения неразтворими във вода и в много органични разтворители. Те не съдържат хидрофилни или други групи, които могат да взаимодействат с текстилните влакна, поради което не притежават афинитет към тях. От тук следва, че печатането не може да се осъществи по описаните до сега начини, при които багрилата се фиксират върху материала в резултат на възникнали сили на привличане между тях и влакната. Фиксирането или по-точно закрепването на пигментите става посредством свързватели, които образуват върху повърхността на материала здрав и еластичен филм. Следователно пигментите всъщност са цветен пълнител на свързвателя и устойчивостите на отпечатъците ще зависят от свойствата на последния и от здравината на образувания филм.

Печатането с пигменти се осъществява по много опростен технологичен режим. Не случайно още в древността са прилагали печатане с пигменти, използвайки неорганични пигменти и свързватели от вида на яйчен или кръвен албумин.

Съвременното изключително разпространение на печатането с пигменти се дължи на редица негови предимства, които могат да се резюмират в следното:

а).цветните фигури се образуват от оцветен филм, на полимерен свързвател. Това дава възможност за получаване на равномерни, интензивни и брилянтни оцветявания, независимо от естеството на материала;

б).фиксирането на отпечатьците е сравнително просто, а пране изобщо не е необходимо;

в).оцветяванията са много устойчиви и ярки;

г).безпрепятствено съвместно печатане с всички други класи багрила;

д).отпечатьците се проявяват непосредствено след печатането, което дава възможност да се забележат евентуално допуснати дефекти.

Главните недостатъци на печатането с пигменти са:

а).относително ниски устойчивости на отпечатьците на триене и многократно пране;

б).филмът от свързателя влошава естествената мекота на материала;

в).възможно е омрежване на съгъстителите в печатната паста и запушване на шаблоните или запълване на гравюрите.

Печатните паста съдържат пигмент, свързвател със съответния катализатор и съгъстител.

Пигментите, които се използват в текстилното печатане, са основно органични азо-, антрахинонови или фталоцианинови производни. Приложение намират и някои неорганични продукти, като сажди, титанов диоксид, двужелезен триоксид (охра) и др. Предлагат се под формата на 20-40%-ни дисперсии с големина на частиците 0,1-3 μm .

Свързвателите са другата необходима съставка на печатната паста. От техните качества зависят устойчивостите, интензивността и яркостта на отпечатьците, мекотата на платовете и др. Това определя и много високите изискванията, които се предявяват към тях. На първо място те трябва да образуват напълно безцветен и незабележим филм върху материала, за да не влияят на цвета на използвания пигмент. Необходимо е образуваният филм да запазва стабилността си, да не променя цвета и еластичността си по време на експлоатацията на напечатания плат и особено под действието на слънчевата светлина. Освен това филмът трябва да е гладък, да не е твърд и крехък, но не бива да бъде и много мек, да не набъбва във вода и хлорирани органични разтворители, които се използват при химическото чистене. Свързвателите трябва добре да омекотят пигментите и текстила, за да могат да проникнат в него и да свържат трайно пигментите с влакната. Използваните свързватели са високомолекулни съединения, получени при съполимеризация на акрилова киселина, метакрилова киселина, винилхлорид, винилацетат и др.

Свързвателите се предлагат като млечно бели водни дисперсии със съдържание на полимер 40-45%. Те лесно се смесват със съгъстителите и пигментите и

образуват хомогенни печатни пасти с добри печатно-технически свойства. По време на сушенето водата на дисперсията се отстранява и емулсионните капчици се сливат в един непрекъснат филм. Необходимата устойчивост, неразтворимост и еластичност на отпечатъците се постига след сушенето, като напечатания материал се подлага на термична обработка, означавана най-често като кондензация. Нагриването при висока температура, в присъствие на катализатор, предизвиква някои допълнителни изменения в полимерния филм, като създаване на напречни връзки между молекулите и нарастване на молекулната маса. Като катализатори на кондензацията се използват главно амониеви соли на силни летливи киселини, например амониев хлорид, нитрат, фосфат, роданид и др.

Съотношението на пигмента и свързвателя е важно за получаването на качествено печатане. Недостатъчното количество на свързвателя води до влошаване на устойчивостите, а излишъкът - до повишаване на цената. Необходимо е свързвателя да бъде в такова количество, което осигурява образуването на филм с дебелина 5 μm , което е около 7% от печатната паста.

За разлика от печатането с другите класи багрила, платовете напечатани с пигменти не се подлагат на пране, което означава че всички съставки на печатната паста остават върху текстила. Това налага печатната паста да съдържа възможно по-малко сухо вещество, за да се запази естествената мекота на материала. Ето защо развитието на пигментното печатане е неразривно свързано с използването на емулсионни и синтетични съгъстителни, притежаващи висок вискозитет при минимално съдържание на сухо вещество. Използването на високовискозни синтетични съгъстителни в последните години нарасна значително, тъй като те нямат недостатъците на емулсионните - замърсяване на околната среда и пожароопасност.

Съставът на печатната паста е следният: пигмент (около 40% паста) - 20-100 g; свързвател - 80-200 g; катализатор - 30-50 g; емулсионен съгъстител - 840-620 g; високовискозен хидрофилен съгъстител - 30-30 g; общо - 1000 g.

Напечатаният плат се изсушава и се фиксира в кондензационна камера с горещ въздух, като колкото температурата е по-висока, толкова времето на престоя на плата в камерата е по-малко. Така при температура 120°C са необходими 10 min, при 140°C - 5 min, а при 160°C - 2,5 min. Както бе изтъкнато пране не е необходимо.

3. Печатане на текстил от протеинови влакна

Текстилни изделия от протеинови влакна се подлагат на печатане в много по-малки количества, поради което то става ръчно или на филмови печатни машини. Печатат се фини вълнени платове за дамско облекло и шалове в наситени многоцветни десени. Необходимо е вълнените платове преди печатането да се подготвят добре, за да се осигури проникването на печатните пасти и да се получат достатъчно интензивни оцветявания. Платове от естествената коприна се печатат често, но в много малки серии от един десен, поради модния характер и високата цена на изделията. Аналогично на багрено и тук се използват най-вече кисели багрила с цел получаване на интензивни и ярки тонове. Металкомплексните багрила имат по-ограничено приложение.

Печатните пасти задължително съдържат киселина или кисела сол, което се определя от начина на свързване на киселите багрила с кератина на вълната. Това от своя страна изисква употребата на устойчиви на киселина сгъстители. Към сгъстителите се предявява и изискване за лесно изпиране, тъй като чувствителните протеинови влакна не могат да се подлагат на пране при твърди условия. Подходящи сгъстители са британска гума, галактоманани, алгинати и др. Голяма част от киселите багрила са чувствителни на редуция, поради което в печатните пасти се добавят антиредукционни средства.

Фиксирането в повечето от случаите се извършва в периодично действащи затворени автоклави при температура не по-висока от 100-102°C. Особено важно е използваната пара да съдържа достатъчно влага, което е предпоставка за получаването на интензивни и брилянтни отпечатъци.

Напечатаните и фиксирани платове се изпират на хаспеларати със студена вода, в по-редки случаи водата може да се затопли до 40-50°C.

Печатната паста за печатане с кисели багрила има следния състав: багрило - 5-30 g; карбамид - 60-100 g; разтворител - 50-100 g; вода - 415-280 g; сгъстител - 450 g; оцетна киселина (40%) - 20-40 g; общо - 1000 g.

Печатните пасти, приготвени с 1:2 металкомплексни багрила, се различават само със замяната на оцетната киселина с амониев сулфат или друга сол, която отделя киселина при висока температура, т.е. по време на фиксирането.

Печатането с реактивни багрила е възможно, но провеждането му в кисела среда не дава възможност за получаване на високи устойчивости, а при използването на алкална - не могат да се получат достатъчно интензивни отпечатъци.

В миналото естествена коприна се е печатала с основни багрила, главно с цел получаване на ярки цветове, без да се държи на устойчивостите. Основните багрила са подходящи за цветно разяждане, тъй като голяма част от тях са устойчиви на редуктори. Получават се красиви платове с ярки фигури на тъмен, най-често черен фон, които се използват за изработване на вечерни дамски тоалети.

В този случай печатната паста има следния състав: основно багрило - 20 g; денатуриран спирт - 50 g; вода - 140 g; сгъстител (арабска гума) - 380 g; редуктор (Ронгалит С) - 120 g; резорцин (50%-ен) - 90 g; танин (50% разтвор в алкохол) - 200 g; общо - 1000 g.

Основното багрило се разтваря с помощта на денатурирания алкохол, смесва се със сгъстител и се добавят останалите съставки. Платовете се фиксират кратко (5-10 min), окисляват се на въздуха и се перат на студено.

4. Печатане на текстил от синтетични влакна

Печатането на изделия от синтетични влакна се съпътства с трудности, които вече бяха описани при багрено - хидрофобност, ниска степен на набъбване във вода, гладка повърхност, ограничен вътрешен обем, силно уплътнена структура и малък брой или пълно отсъствие на активни центрове. Това налага особено внимание във всички етапи на процеса. Поради хидрофобния си характер платовете от синтетични влакна поемат много малко печатна паста, тя

трудно прониква в тях и се разлива извън контурите на фигурите. По тази причина печатането се извършва предимно с фини гравюри и шаблони със сита висок номер, за да се сведе до минимум количеството на печатната паста, която се нанася и да се осигури получаването на точни контури на фигурите.

Подборът на сгъстители е много важен, тъй като те до голяма степен компенсират някои от недостатъците на влакната, като гладкост и хидрофобност. Предпочитат се сгъстители с висока адхезия към съответния материал и подчертана хигроскопичност. Фиксирането също се провежда при условия, подходящи за преодоляване на плътната структура на влакната, обикновено при по-висока температура от тази при естествените влакна.

4.1. Печатане на текстил от полиамидни влакна

Полиамидните влакна по своя химичен състав се доближават до вълната и естествената коприна. Съдържат крайни amino- и карбокси групи, които се йонизират. При нормални климатични условия поглъщат около 4-4,4% влага, което улеснява дифузията на багрилата в тяхната маса. За печатане се използват предимно кисели и металсъдържащи багрила и по-рядко - дисперсни, с които се получават по-малко интензивни и по-неустойчиви отпечатъци.

Печатане с кисели и металсъдържащи багрила. Киселите и металсъдържащите багрила се свързват с полиамидните влакна по вече описания механизъм на образуване на соли връзки. Ограниченото количество на йонизиращи се групи в полиамидните влакна води до опасност от появата на т.нар. ефект на блокиране, който се появява при комбиниране на две или повече багрила. Подобно на багрено и при печатането този ефект се избягва с използването на багрила, които притежават еднакви или поне приблизително еднакви свойства.

Отпечатъците получени с кисели багрила са много наситени и ярки, докато тези на металкомплексните са по-мътни. Съставът на печатните паста не се различава съществено от използвания при печатането на текстил от протеинови влакна. За подобряване на равномерността се добавят разтворители на багрилата, като например тиогликоли, които подпомагат и набъбването на влакната. Препоръчва се и добавка на фенол или резорцин или техни производни, които са много по-ефикасни по отношение набъбването на влакната и постигането на по-висока използваемост на багрилата, но токсичността им силно ограничава тяхното приложение.

Използваните сгъстители най-често са модифицирани галактоманани и кристална гума. Основно изискване към сгъстителите е устойчивост на киселини и способност да осигуряват ясни и точни контури на фигурите.

Фиксирането става с наситена пара при 102-103°C в продължение на 20-30 s. При прането на напечатаните платове винаги има опасност от зацапване на белите полета. За отстраняване на това нежелано свързване на багрилата в не-напечатаните места на плата, последният се обработва с резервиращи средства с анионен характер, които при рН 3,5 временно насищат протонирани аминогрупи и с това намаляват афинитета на багрилата към материала.

Печатане с реактивни багрила.

Реактивните багрила могат да се свържат с полиамидните влакна пос-

редством ковалентна връзка с крайните аминогрупи. Реакцията в алкална среда, в сравнение с целулозните влакна, е много бавна и не осигурява достатъчно висока използваемост на багрилата. Печатането в кисела среда също е възможно, но в този случай не се постигат желаните високи устойчивости. В редките случаи на прилагане на реактивни багрила обикновено се работи в кисела среда, постигана с добавка в печатната паста на оксалова киселина. Фиксирането става в автоклави при слабо повишаване на налягането. Значително по-голям интерес представляват предлаганите в последно време дисперсни реактивни багрила, които съчетават някои от предимствата на дисперсните и на реактивните багрила.

Печатане с дисперсни багрила.

Дисперсните багрила се използват главно в случаите на печатане на големи петна, тъй като получените с тях отпечатьци са много равномерни. За получаване на по-висока интензивност се препоръчва добавка на фенол. В пастата се добавя съответният редукиционен инхибитор за предпазване от редукция. Фиксирането е при 102-103°C за около 30 min. Получените отпечатьци са равномерни, с относително задоволителни устойчивости, но с недостатъчна интензивност.

Печатане с пигменти.

За печатане на полиамидни материали с успех се използват пигменти, като основно тук се внимава да не се получи втвърдяване на платовете. Съставът на печатната паста и условията на следващите обработки не се различават от вече описаните. В зависимост от температурата на топене на използвания полиамид се подбират и температурните условия при кондензацията.

4.2. Печатане на текстил от полиестерни влакна

Полиестерни гладки или текстурирани коприни се използват много често за изработване на печатани дамски и детски трикотажни или тъкани облекла. Печатането на платове от полиестерни влакна или коприни силно се затруднява от много ясно изразеният хидрофобен характер и отсъствието на активни центрове. Това определя и много малките възможности на колористите при избора на подходящи багрила. На практика приложение намира печатането с дисперсни багрила и пигменти.

Печатане с дисперсни багрила. За печатане могат да се използват доста ограничен брой дисперсни багрила, тъй като от тях се изискват високи устойчивости на сублимация и светлина, добра дифузионна способност и ниска склонност към миграция. Багрилата за печатане се предлагат под формата на пасти, съдържащи 20-30% багрило и подходящи диспергатори.

Съставът на печатните пасти е сравнително прост. Освен багрило и стъстител, пастата съдържа редукиционен инхибитор, най-често натриев хлорат, и оцетна киселина. При необходимост, обикновено при фиксиране без налягане, може да се добави интензификатор. Интензификаторите са органични вещества (например, о- и р-фенилфенол, ароматни въглеродороди, ароматни кетони и някои оксикарбонови киселини). Те разтварят дисперсните багрила и съсредоточавайки се на повърхността на влакната създават високо концентриран разтвор на багрилото и с това облекчават преминаването му в масата на материала.

Най-често за сгъстяване на пастите се използват нишестени етери, нисковискозни алгинати и британска гума. Сгъстителите с високо съдържание на сухо вещество се предпочитат. Те осигуряват по-точни контури и добра равномерност на отпечатъците. Недостатък на тези сгъстителите е образуването на дебел, нееластичен филм, който може да се напука при сушенето. Ако фиксирането се извърши при много висока температура по-подходящи са алгинатните сгъстителите.

Фиксирането на дисперсните багрила в полиестерния материал е много отговорен и в същото време - много деликатен процес. Възможно е фиксиране при обикновено налягане с водна пара, но в този случай интензивни оцветявания могат да се достигнат само с добавка на интензификатори. Значително по-голямо приложение има фиксирането при 125-135°C с наситена пара, т.е. при налягане 1,5 atm в продължение на 15-20 min. Наличието на влага върху материала способства за постигането на по-висока скорост на дифузия. В последните години, сериозно разпространение получи фиксирането с прегрята пара при 160-180°C за 2-3 min.

Методът има редица предимства: възможност за непрекъснат процес; бързо загряване на плата, поради кондензация на влага върху него; висока използваемост на багрилата и др. Повишаване на температурата на фиксиране над 180°C води до сериозно нарастване на скоростта на дифузията и завършване на процеса за 40-60 s. При тази температура, както това бе показано при багренето, багрилото сублимира и неговите молекули, в газова фаза, притежават много висока кинетична енергия. Наред с това молекулите на полимера имат много голяма сегментална подвижност, което води до разкъсване на междумолекулни връзки. Много високата температура от 190-220°C на термозолирането при печатането по-рядко се използва, тъй като при много багрила не могат да се достигнат желаните рандемани.

Прането на фиксираните платове се извършва със студена и топла вода, евентуално с добавка на перилно средство и завършва задължително с алкално-редукционна обработка, за отстраняване на повърхностно адсорбираното багрило. Разтворът съдържа: 1 g/l натриева основа, 2 g/l натриев хидросулфит и 1 g/l анионоактивно перилно средство. Процесът протича при температура 60-70°C за 10-20 min. Печатането с пигменти не се различава от това при целулозните материали.

4.3. Печатане на текстил от полиакрилнитрилни влакна

Тъкани и трикотажни изделия от полиакрилнитрилни влакна се десенират чрез печатане доста често, тъй като това са артикули предназначени за декоративни цели и горно облекло. Трудностите, които се определят не само от свойствата на ПАН-влакната (хидрофобност, термопластичност и пожълтяване при продължително нагриване), но и от характера на използваните платове и десени (релефни платове, покривни десени), както и от недостатъчната термична устойчивост на някои багрила.

Печатане с катионни багрила.

Катионните багрила, както при багренето, така и при печатането, са

предпочитаните продукти. С тях при печатането се постигат равномерни и интензивни оцветявания със значителна възпроизводимост. Както вече бе изтъкнато катионните багрила образуват истински разтвори в кисела среда, което предопределя присъствието на киселина в печатните пасти. Използва се най-често оцетна киселина в смес с нелетлива органична киселина, например винена или лимонена. За да се осигури пълната разтворимост на багрилата се добавят и някои разтворители, например тиодигликол. Независимо от по-високата устойчивост на багрилата в кисела среда, се препоръчва добавка от анти-редукционно средство.

Подходящи съгъстители са такива с нейноногенен характер и по-високо съдържание на сухо вещество, които не предизвикват силно втвърдяване на платовете и лесно и пълно се отстраняват при прането. На тези условия отговарят най-вече продуктите на частично хидролизираното нишесте, някои алгинати и галактоманани. По-често се работи със смеси от британска гума, декстрин и галактоманани.

Използването на интензификатори и тук е възможно за лабилизиране на структурата и намаляване на времето за фиксиране. Последното се извършва на периодично действащи запарни камери тип “звезда” при температура около 100-110°C с наситена пара за 20-30 min. При 110-115°C пълното фиксиране на катионните багрила се постига без добавка на интензификатор. По-висока температура не се препоръчва поради пожълтяването на ПАН-влакната.

Прането се извършва с минимално механично въздействие при 60°C. При нужда белотата на материала може да се подобри с добавка в перилната баня на 2 g/l натриев хидросулфит и 1 g/l 25%-ен амоняк.

Печатане с дисперсни багрила.

Тези багрила се използват рядко, обикновено когато се изисква много добра възпроизводимост при печатането на големи партии в десени с обширни плоски фигури. Получават се отпечатъци с добра равномерност и удовлетворителни устойчивости. Съставът на печатните пасти не се различава от този, използван при другите синтетични влакна. Фиксирането се извършва при ниско налягане с наситена пара.

Теоретично е възможно материали от ПАН - влакна да се печатат с реактивни и кюпни багрила, но за практиката тези методи нямат значение.

4.4. Печатане на текстил от смеси на влакна

Печатането на платове, изработени от смеси на различни текстилни влакна е труден технологичен процес. Това е така поради необходимостта за всеки материал, влизащ в сместа, да се използват подходящи багрила, условията за фиксиране на които често пъти са коренно различни. Смесите, които се използват, са твърде много и в тях съотношението на отделните компоненти може да се движи в широки граници. Ето защо колористът трябва да познава отнасянията на влакната, влизащи в сместа и да подбере подходящите за всеки компонент багрила, да намери и приложи компромисен вариант от условия, при които съответните багрила се фиксират удовлетворително.

Печатане на текстил от целулозни и полиестерни влакна. Тези смеси на-

мират много широко приложение за производство на платове за облекло, спално бельо и интериор. За печатане на тези смеси могат да се използват пигменти или смеси от багрила, които се фиксират върху двата компонента при подходящи условия.

Печатането с пигменти е много разпространено, особено в случаите когато лекото втвърдяване на платовете не от особено значение. Както вече бе изтъкнато съставът на печатната паста и другите параметри на процеса не се влияят от отнасянията на материала, което означава, че при печатането на смеси не се налагат никакви промени.

Най-често използваната комбинация за печатане на смеси от целулозни и полиестерни влакна е реактивни и дисперсни багрила. Разбира се и в този случай специалистът се среща с редица проблеми, произтичащи от едновременното присъствие, в печатната паста и по време на печатането и фиксирането, на багрила работещи в различни условия. Например, необходимата алкална среда за фиксирането на реактивните багрила не е подходяща за дисперсните, възможна е реакция на реактивните багрила с дисперсните, ако те съдържат свободни хидрокси- или аминогрупи и др. Преодоляването на тези трудности се постига най-вече с подбор на багрилата и условията на фиксиране. В последните години производителите на багрила предлагат подобрени двойки от реактивни и дисперсни багрила, за които се препоръчват и подходящите условия. Едно рационално решение е използването на реактивни багрила, работещи в неутрална или слабо кисела среда, които вече се предлагат на потребителите.

Най-лекият метод за фиксиране на отпечатъците е термозолирането, но при него рандеманът на реактивните багрила не е добър. По тази причина се прибегва до двустепенно фиксиране, като най-напред материалът се обработва при 200-210°C в продължение на 20-30 s, след това се запарва с наситена пара при около 100°C.

Възможно е използването на други комбинации от багрила - кюпни и дисперсни, разтворими форми на кюпните багрила и дисперсни и др. Съществува и метод за оцветяване и на двата вида влакна с дисперсни багрила, като за фиксирането на дисперсните багрила върху целулозните влакна се използва специално спомагателно средства.

5. Специални методи за печатане

В практиката се използват няколко метода за печатане, които в някои детайли съществено се отличават от описаните.

5.1. Печатане Вигурьо

Този метод се прилага за печатане на камгарна лента. Носи името на създателя си. Във вълнената промишленост често се налага смесването на два различно оцветени материала с цел получаването на т.нар. меланжи. Опитът е показал, че равномерно размесване на двата материала се постига трудно, което води и до получаването на платове с неравномерно оцветена повърхност. Този недостатък се избягва като камгарната лента се печата на наклонени райета на различна площ на лентата.

Вълнената лента, предварително добре изресана с напълно паралелни влакна, се печата на специално конструирана Вигурьо машина, като преминава между релефните валяци и пренасящият печатната паста валяк. Целта е да се оцветят всички влакна на определени места по дължината на лентата. След печатането лентата се фиксира с наситена пара без да се изсушава, тъй като получаването на размит контур на петната не влошава качеството на получения меланж след хомогенизиране. Печата се 1:1, т.е. половината от повърхността или в други съотношения 10, 25, 75 или 80%.

За печатане на камгарна лента се използват кисели или металсъдържащи багрила, като последните са предпочитани при изработването на платове за горно облекло. Печатната паста съдържа компонентите, описани при печатането на платове от протеинови влакна. Запарването става в запарни камери, в които парата преминава през слой вода, намиращ се на дъното на съда. Фиксираният материал се пере на лисьоза, където се отстранява нефиксираното багрило, съгъстителите и другите добавки. Сушенето става на агрегирани към лисьозата сушилни барабанен тип. Вигурьо печатането може да се приложи с успех и при целулозна или полиестерна лента.

5.2. Печатане на текстилни основи

Този начин на печатане, известен като шине печат, дава допълнителни възможности за разнообразяване на асортимента на красиви платове. Получават се интересни цветни ефекти, които са особено подходящи за ефектни модни облекла и за декоративни двустранно десенирани платове. В миналото това е бил много разпространен метод за получаване на ефектни десени върху естествена коприна. Цялостният процес се състои от три отделни етапа: рядко тъкане; печатане; нормално тъкане. В първият етап се снове основа от влакна или коприни, която се тъче много рядко, например една вътъчна нишка на 10-20 см, за да може основата да има известна устойчивост срещу разместването на нишките. Вторият етап е печатане на така приготвената основа. То се извършва по филмовия начин с плоски шаблони. Печатните пасти съдържат състави, които се определят от вида на материала, от който е изтъкана основата. Единственото по-особено изискване е употребата на съгъстител с голяма проникваща способност и с по-ниско съдържание на сухо вещество за избягване слепването на нишките. Напечатаните основи се фиксират, навити на звезда, в периодично действащи автоклави с наситена пара, изсушават се и се поставят на тъкачния стан, където се провежда нормално тъкане с бял или цветен вътък, в зависимост от желаните ефекти. След тъкането платовете се изпират. Възможно е изпирането да предхожда тъкането, но при този начин има опасност от скъсване и объркване на нишки.

5.3. Печатане с власинки (флокдрук)

Този начин на печатане се осъществява в резултат на създаването на електростатично поле, което е в състояние да изправи и ориентира безразборно нанесените върху плата къси влакънца. Напрежението на полето е 20000-60000 V. Електростатичното поле се създава от подходящи устройства, които се монтират под масата или движещото се безконечно платно, върху които се печата

плата. Печатането се извършва със специални лепилни състави, които оформят съответната фигура. След това върху цялата повърхност на плата се разпръскват влакннца, които са залепват върху лепилото и се изправят под действието на електростатичното поле. Незалепените влакннца се изсмукват и плата се суши и подлага на кондензация при 135-150°C, за 5-6 min за преминаване на лепилото в неразтворимо състояние.

Влакнщата, които се използват обикновено, са от вискозна и по-рядко - от полиамидна коприна. Дължината им е 0,2-2 mm, но може да се използват и по-дълги. Обработени са със състави, които подобряват електропроводимостта. Лепилата са полимерни латекси или предкондензати, които при нагриване образуват здрав и еластичен филм.

5.4. Карбонизационен печат

Карбонизационният печат почива на разрушаването на целулозните влакна под действието на киселини и устойчивостта на синтетичните влакна на това въздействие. Използва се главно за получаване на дантелоподобни платове.

За постигане на желания ефект се тъче плат, съставен от целулозни и синтетични нишки. Върху него се печати състав, съдържащ киселина или сол отделяща киселина при висока температура. След изсушаване платът се карбонизира при 150-180°C и се пере за отстраняване на разрушените целулозни влакна.

Най-често се използват смеси 50:50 вискозни и полиестерни влакна или коприни. Като карбонизационни агенти се използват алуминиев хлорид или сулфат и дори - сярна киселина. В печатната паста, освен карбонизиращия агент и съгъстител, е необходима добавката на глицерин и емулгатор, за избягване на утаяването на киселите соли. От известните съгъстителите най-подходящи са висковискозните алгинати.

5.5. Преносно печатане

Този метод е едно от значителните достижения в текстилното печатане. Чрез него се получават високохудожествени десени върху платове от синтетични влакна. Това е индиректен метод, при който първоначално върху специална хартия се печатат съответните десени и след това рисунката се пренася върху плата. Хартията се печати по високопроизводителни методи, прилагани в полиграфията, а може да се използват и плоскочечатни или ротационни филмови машини. Пренасянето става при повишена температура на специално конструирани каландри. В практиката днес най-широко се прилага методът сублистатик. При този метод пренасянето на рисунката се осъществява с помощта на нагreti до около 200°C ваяци на каландъра. Все още не е изяснен механизмът на преминаване на багрилата. Според някои автори това става чрез стапяне на багрилото, а според други благодарение на сублимацията на същото. Използваните багрила са предимно дисперсни, като подборът им се извършва в зависимост от материала, който ще се печата. Основните предимства на преносния печат са в получаването на изключително качествени отпечатъци, при много висока производителност на каландрите. Предварителното печатане на хартия изключва получаването на дефекти при печатането на платовете.

ГЛАВА 6. ЗАКЛЮЧИТЕЛНО ОБЛАГОРОДЯВАНЕ

Заклучителното облагородяване на текстила обхваща по същество два вида процеси. Единият тип има за задача да доведе текстилните материали до вид удобен за тяхното приложение, да възвърне онези техни качества, които те са загубили по време на другите механични и облагородителни процеси, като мекота, определена влажност и др. С това заключителните процеси допринасят, не само за естетичното оформяне на текстила, но и за запазване и проявата на техните хигиенни свойства. Другият тип процеси цели на текстилните изделия да бъдат придадени някои нови специални свойства, такива каквито те не са притежавали и не са присъщи на влакната, от които са изработени, като например повишена износоустойчивост, устойчивост на размерите и формата, термоустойчивост, намалена горимост, намалена замърсяемост и др.

В заключителното облагородяване се прилагат три вида обработки:

а).механични процеси, например - сушенето, получаването на различни каландрови ефекти, получаването на текстил с ограничена свиваемост и др.;

б).процеси, при които настъпва химично изменение на повърхността на влакната или изделията от тях. Тук спадат все още слабо разпространени методи за промяна на отнасянията на влакната чрез ацетилиране, цианетилиране и други химични въздействия;

в).процеси, при които върху текстилните материали се нанасят различни препарати, които се фиксират върху влакната и им придават нови желани свойства. Този вид процеси са най-широко разпространени в практиката.

В миналото заключителното облагородяване, най-често наричано апретирание, се е осъществявало изключително с природни продукти, поради което получените ефекти са с недостатъчна трайност - например втвърдяване на спално облекло чрез обработка с разтвор на нишесте. Съвременните достижения на химията дават възможност за използването на много нови синтетични продукти, с помощта на които постигнатите ефекти съпровождат текстила през цялото време на неговата експлоатация.

Продуктите, които се използват за постигането на определени качества на текстилните изделия са два типа:

- неразтворими във вода високомолекулни съединения, предлагани под форма на дисперсии или латекси, които при висока температура стават пластични, но не променят състава си;
- разтворими нискомолекулни съединения, които при определени условия, след нанасянето им върху материала, образуват неразтворими полимери или реагират с функционалните групи на влакната. Продуктите от първия тип се означават като термопластични полимери, а тези от втория - като терморективни полимери или предкондензати.

1. Придаване на мекота или твърдост

В съвременните технологии коригирането на мекотата или придаването на

твърдост на текстилните изделия се постига с помощта на термопластични полимери. Твърдите термопластични полимери намират много голямо приложение в редица отрасли на бита и техниката. От тях се получават опаковъчни фолиа, машинни детайли и редица други изделия, при които те се използват в твърдо състояние. Използването им в текстилната индустрия стана възможно едва след произвеждането на водни полимерни дисперсии.

Полимерните дисперсии представляват хетерогенни системи с външна фаза вода, в която е диспергирана полимерната субстанция. Диаметърът на разпределените частици е 10-7-10-5 cm. Съгласно известните дефиниции, дисперсна система с течна дисперсна среда и течна диспергирана субстанция се нарича емулсия. При диспергиране на твърди вещества в течности се получават суспензии. При високомолекулните вещества разграничаването на емулсия от суспензия не винаги е възможно поради това, че консистенцията на полимерите се изменя от сироповидна до твърда без да може да се направи точно разграничение. По тази причина, се използва по-общия термин дисперсия, който може да се отнесе и за двата случая.

Получаването на дисперсии на термопластични полимери може да се осъществи по два начина. В единия случай полимерът се диспергира във вода с помощта на диспергиращи средства и използването на високооборотни бъркалки. По този начин се получават т.нар. вторични или секундерни дисперсии. Много разпространено е използването на първични или примерни дисперсии, образувани при получаването на полимера чрез емулсионна полимеризация.

В текстилната практика приложение намират дисперсии на голям брой полимери. Много често се използват съполимери. Те могат да бъдат меки или твърди, еластични или крехки, което зависи от вида на мономерите и степента на полимеризация. Отложени върху текстилните материали те им придават мекота или твърдост и т.н. С повишаване на степента на полимеризация се увеличава твърдостта, крехкостта и устойчивостта на вода. По-голямата част от използваните термопластични полимери са неразтворими във вода и разтворими в органични разтворители. С повишаване на температурата стават пластични.

Термопластичните полимери се използват като средства за промяна на опипа на текстилните изделия. Те се отлагат на повърхността на влакната и се задържат благодарение на осъществяването на физични сили и не взаимодействат с влакната дори и при висока температура.

От посочените по-горе полимери в текстилната практика по-широко приложение намират дисперсии от:

Полиетилен. Използват се вторични дисперсии на т. нар. полиетиленови восъци, които са продукти със сравнително ниска молекулна маса (2000-5000) или първични дисперсии на полимер с по-висока молекулна маса (15000-50000). Препаратите, изградени на база полиетиленови дисперсии, се използват като пълнители и отежнителни на платове, като средства за намаляване твърдостта на платовете и намаляване на загубите в здравина на материали, обработени с терморективни полимери. Употребата на полиетиленови дисперсии улеснява шиенето на платовете и не влияе върху мачкаемостта им.

Поливинилхлорид. Употребява се, като първична дисперсия, за про-

мазване на подови покрития. Поради склонността му към стареене приложението му става все по-ограничено.

Поливинилацетат. Предлага се под формата на 50-60%-ни дисперсии, които се разреждат с вода във всички отношения. След нанасяне и изсушаване, образува непрекъснат филм, който обгръща влакната без да запушва отворите между тях. Използва се за придаване на твърдост на платове от естествени и синтетични влакна, която е съчетана с необходимата еластичност. Устойчивостта на ефекта е добра, но при многократно пране постепенно намалява, поради бавното хидролизиране на ацетилните групи и преминаването му в поливинилалкохол.

Акрилови полимери. Полимерите и съполимерите на акриловата и метакриловата киселина и техните естери имат много сериозно приложение в текстилната практика. Те са безцветни, неразтворими във вода линейни полимери, които могат да придобият и пространствена структура след омрежване. Акриловите полимери обхващат цял ред от съединения - от меки каучукоподобни до твърди стъклообразни. Смесването на различни продукти дава неограничени възможности за получаване на тъкани с желаната твърдост, мекота или пълнота. Ефектът се получава без употреба на допълнителни пластификатори. Акриловите дисперсии по правило имат анионен характер. Това означава, че повърхността на диспергираните частици е заредена отрицателно. Могат да се произведат и дисперсии катионен тип. Забележителната устойчивост на тези дисперсии спрямо киселини ги прави много удобни за съвместно прилагане с предкондензати, за които са необходими кисели катализатори.

Синтетични латекси. Синтетичните латекси представляват водни дисперсии на термопластични полимери. По-важните им представители са:

- а). съполимери на бутадиен ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) със стирен и др.;
- б). полиизобутилен;
- в). поливинилиденхлорид;
- г). полихлоропрен.

Синтетичните латекси са млечно бели течности, които съдържат 25-40% сухо вещество. При изсъхване образуват тънък филм, който има добра адхезия към текстилните материали. Използват се за промазване на технически тъкани и подови покрития. Получената промазка е устойчива на стареене и масла.

2. Намаляване мачкаемостта на текстил, съдържащ целулозни влакна

В процеса на експлоатация текстилните изделия изпитват най-различни механични въздействия, които водят до образуването на гънки, чупки и други деформации, влошаващи външния вид на облеклото. Този процес на мачкане е особено ярко изразен при платове от целулозни влакна, поради което неговото намаляване е едно от важните изисквания към модерното текстилно производство. Получаването на абсолютно немачкаеми платове не е възможно и по тази причина трябва да се говори за намалена мачкаемост или за платове, притежаващи свойството намалена мачкаемост. Това означава, че след премахване на деформиращото усилие текстилът е в състояние бързо да възстанови изходната си

форма. Способността на влакната, респ. на текстилните плоскостни изделия, да възвръщат изходното си състояние зависи от еластичните свойства на влакната, които от своя страна са пряко свързани с тяхната молекулна и особено надмолекулна структура. Повишаването на еластичността на влакната от целулозен произход, е процес на осъществяването на дълбока химична модификация на влакната с помощта на подходящи съединения.

Първите разработки използват като модификатор формалдехид, но по-късно се налагат други продукти. До края на четиридесетте години на миналия век, тези продукти и методите за намаляване на мачкаемостта се прилагат предимно върху тъкани от регенерирана целулоза, тъй като при естествените целулозни влакна веднага е било констатирано сериозно намаляване на техните механични показатели. Едва след по-широкото навлизане на синтетичните влакна специалното облагородяване на памука получава силен подтик и подпомогнато от влиянието на модата, в началото на петдесетте години, бързо се развива. Това развитие е свързано с интензивна изследователска работа, която довежда до създаването на голям брой нови продукти и осъществяването на принципно нови технологии. В резултат на това памукът става по-лесен за подържане и запазва своите първостепенни позиции в суровинната база на текстилната индустрия.

Въвеждането на синтетичните влакна дава възможност за относително малко намаляване на такива важни показатели като здравина до скъсване и раздиране, разтегливост, устойчивост на претриване и др., но за съжаление заедно с това рязко се влошават хигиенните свойства на облеклото (поради ниската степен на влагопоглъщане), което получава и повишена склонност към замърсяване. Напротив, дори и след обработка по методите за намаляване на мачкаемостта, целулозните материали запазват ценните си хигиенни качества, поемат достатъчно влага и осигуряват при носене приятното чувство от допира на тялото с дрехата. Въпреки, че способността на целулозните материали да се замърсяват се повишава, тя все още е незначителна. Едновременната употреба на препарати, улесняващи отстраняването на замърсяванията, най-точно отговаря на съвременните тенденции за производство на текстил, респ. облекло, изискващо най-малки грижи за подържането му. В този смисъл съвременното текстилно производство все повече разширява обработката против мачкане върху чисто памучни платове, като грижата на специалистите е да подържат споменатото неприятно намаление на здравината в приемливи граници и да осигуряват висока немачкаемост и добри експлоатационни качества на текстилните изделия.

Тези насоки в заключителното облагородяване намират своето решение през осемдесетте години, когато надделява трезвата оценка, че не е необходимо реализирането на особено високи ефекти на немачкаемост, граничещи в някои случаи с абсолютната стойност. В редица области бе установен онзи оптимум на измененията на отделните свойства (в благоприятна и отрицателна насока), които действително е необходим за изработването на лесно поддържащо се облекло. Намирането на този оптимум зависи от твърде голям брой фактори, които могат да се открият във вида на материала и омрежващото средство, в

прилагането на един или друг катализатор и предпазващи влакната средства, в новите постижения и възможности на апаратурата и накрая, но не на последно място, в пазарната конюнктура, мода и цени на изделията.

Облагородяването на целулозните текстилни материали, с цел намаляване на мачкаемостта, се основава на отлагането на синтетични полимери в междумолекулните пространства на влакната и върху тях. В последните години се използват предимно бифункционални съединения, които са способни да реагират с хидроксигрупите на целулозата и да образуват междумолекулни ковалентни връзки, една реакция която е позната като омрежване на целулозните влакна. В първия случай се използват карбамид- или меламинформалдехидни предкондензати, а във втория - различни бифункционални съединения, наричани най-общо омрежители или реагенти.

Според модерните схващания омрежването на целулозата се извършва в способните да набъбват елементарни фибрили, т.е. предимно във външните периферни зони и само в много ограничена степен - в кристалните участъци. Все още не са добре изяснени някои основни положения при омрежването в набъбнало и ненабъбнало състояние на целулозата, като например какво е участието на първичните и вторичните хидроксигрупи в реакцията и влиянието върху това на различните технологични условия.

Омрежването на целулозата, както и отлагането на полимери в междумолекулните пространства, което също условно може да се разглежда като омрежване, е свързано с промяна на еластичността на влакната. Това води до бързо възстановяване на изходното състояние след премахване на деформиращото усилие при мачкане, в сухо или мокро състояние. Плоскостните текстилни изделия бързо изправят гънките получени при мачкане, а при използването на реагентни омрежители не се деформират по време на пране и не се нуждаят от следващо гладене. Всичко това подобрява външния вид на облеклото и намалява грижите за подържането му. За съжаление, наред с това се наблюдава намаляване на разривната здравина, устойчивостта на претриване, влакната стават по-крехки и т.н. Тези неприятни явления могат само отчасти да се компенсират при смеси със синтетични влакна или с добавка в пропиващия разтвор на дисперсии на термопластични полимери.

Способността на плоскостните текстилни изделия да противодействат на мачкането се оценява по т.нар. ъгъл на възстановяване. Това определение се състои в деформиране на образци от изпитвания плат в стандартни условия със стандартна тежест и измерване на ъгъла, на които те се отклоняват след премахване на натоварването. Добра немачкаемост имат платове, при които ъгълът на възстановяване надвишава $100-120^\circ$, а абсолютно немачкаемите платове имат ъгъл 180° . Възприето е измерването на ъгъла на възстановяване по основа и вътък, като двете стойности се събират и оценката се дава с т. нар. сумарен ъгъл на възстановяване, който може да има стойности и над 180° .

Най-общо може да се каже, че намаляването на механичните показатели на памучните платове отговаря на нивото на получената немачкаемост. Според едно опитно доказано правило (правило на Рютигер) нарастването на ъгъла на възстановяване с 20° е съпроводено с намаление на здравината с около 7%. При

платове от регенерирана целулоза, поради по-малката подреденост на макромолекулите, загубите в здравина се проявяват при по-висока степен на омрежване.

2.1. Структура на влакната и способност за възстановяване след смачкване

Както това бе показано в началото, химичната структура на целулозата е безспорно установена. Наличието на голям брой хидроксидни групи определя нейната реакционна способност, в това число и възможността за образуването на ковалентни връзки с подходящи бифункционални съединения, както и на водородни връзки между съседните макромолекули в местата на ориентирано разположение. Заедно с валентните връзки във веригата броят на водородните мостове и разположението им определят здравината на влакната и техните еластични свойства.

Природните целулозни влакна съществено се отличават от влакната от регенерирана целулоза не само по-големината на макромолекулите, но и по плътността на подреждането им. Степента на полимеризация на памучната и ленената целулоза достига 3000-6000 и повече, а в регенерираните влакна тя е 300-700. В плътната структура на природните влакна водните молекули проникват значително по-трудно, поради което памукът и ленът набъбват по-слабо. Максималната степен на набъбване на природните влакна е 40-45%, а при хидратцелулозните тя е 50-55%. Интензивното поглъщане на вода от влакната от регенерирана целулоза води до рязко отслабване на връзките между съседните макромолекули. Влакната стават пластични, лесно се деформират и не издържат на влиянието на механични натоварвания. Здравината до скъсване намалява с 40-50%. В същото време памучните и ленените влакна практически не намаляват здравината си, поради намалената възможност за проникване на водните молекули в междумолекулните пространства. Това се съпровожда с разрушаване на незначителен брой водородни връзки вследствие на образуването на такива връзки между хидроксидните групи на целулозата и водата.

Всички целулозни влакна са структурно нееднородни и представляват двуфазна или смесена система, която се състои от дълги макромолекули, преминаващи последователно през кристални и аморфни зони. В тези системи условно могат да се отделят три структурни фази или зони, които определят поведението на влакната при деформация. Първата зона е недеформируема област, която представлява участък с високо ориентирани макромолекули, означавани обикновено като кристали. Проникването на водата и другите реагенти в тази зона е затруднено, поради което се констатират малки изменения в резултат на външно механично въздействие. Втората зона е еластична аморфна област, която лесно фиксира измененията на формата под въздействието на външно натоварване. На тази зона се дължи пластичната деформация, която настъпва за сметка на вътрешно движение на макромолекулите или на образуването от тях структурни елементи. Изразходваната част от деформиращата сила се превръща в топлина, която се отвежда в околната среда, така че импулс за следващо възвръщане на формата не съществува. Третата зона, наречена предкристална, се характеризира със задържане на макромолекулите в първоначалното им

състояние за сметка на преминаването им през кристалитите. При действието на външно натоварване структурните елементи не се придвижват и след премахване на деформиращото усилие възникналите вътрешни напрежения възвръщат макромолекулите в изходното състояние, което определя и появата на мигновена високоеластична деформация.

Наличието на голям брой хидроксидни групи и възникналите в резултат на това водородни мостове между отделните структурни елементи или макромолекули на влакната определя възможността за ограничено придвижване на напречните връзки. Целулозата е способна временно да задържи и запази изменението на формата, получена в резултат на действието на външни сили, и след това постепенно да възвърне изходното си състояние. Огромният брой на хидроксидни групи в молекулата спомага за образуването на плътна мрежа от междумолекулни водородни връзки, която се стреми да фиксира всяка форма на изделието. Поради по-ниската устойчивост на водородните връзки, изменението на формата е възможно. То се основава на изменението на най-напрегнатите или най-лабилните партньори във връзките. Следователно, за да се избегнат трайни деформации по време на експлоатацията, е необходимо пълно и бързо възстановяване на първоначалната форма на изделието, т.е. мигновена еластична деформация, която се явява основен момент в процеса на немачкаемост. От тази гледна точка за увеличаване на еластичната деформация е необходимо да се въведат в системата от водородни връзки и малък брой здрави ковалентни връзки, които я стабилизират и предотвратяват изменението на формата под въздействието на външно натоварване. Образуването на ковалентни връзки между съседните макромолекули на влакната или между елементи на тяхната структура оказва влияние не само на високоеластичните свойства, но и на механичната здравина на тъканите. В резултат на това текстилът от хидратцелулозни влакна може да увеличи здравината си с 10-12%, въпреки че след надвишаване на определено съдържание на напречни връзки се наблюдава намаление на здравината.

Измененията, които са налице при обработката на целулозните влакна, могат да бъдат разглеждани от гледна точка на влиянието, което има характерът на съществуващото междумолекулно взаимодействие върху оформянето на общата картина на смачкването. При мачкането влакната са подложени на силни деформиращи усилия, които предизвикват свиване или разтягане. При това различните им части изпитват нееднакви механични въздействия - външната повърхност се разтяга, а вътрешните части се свиват. Ако влакното притежава достатъчно изявиени високоеластични свойства, деформираните му части (след преустановяване действието на натоварването) бързо се възвръщат в изходното състояние и на мястото на гънката не остава следа. При сравняване на отнасянията на памучните и вълнените влакна става ясно, че високоеластичните свойства, много силно изразени при последните, се дължат на принципни различия в характера на напречните връзки между молекулите на целулозата и кератина. При вълнените влакна междумолекулното взаимодействие е сложно, като наред с водородни, йонни и вандервалсови връзки налице са ковалентни цистинови мостове. При целулозните влакна единствените връзки, които имат значение при образуването на влакнотворния полимер, са водородните и само

отчасти - вандервалсовите. Възникването на разтягащи усилия при всички случаи съпровожда мачкането. Под тяхно влияние нагънатата макромолекула в по-голяма или по-малка степен се изправя и влакното се удължава. Ако между неговите молекули са налице само слаби връзки, при разтягане те се разрушават. След премахване на действието на разтягащото усилие слабите връзки не се възвръщат до изходното положение, а се установяват на новите места, получени в резултат на придвижването на макромолекулите една спрямо друга. В случаите на редуващи се слаби водородни връзки със силни ковалентни междумолекулни връзки действието на разтягащото усилие се свежда само до разрушаването на слабите връзки и изправянето на влакната става възможно благодарение на действието на запазените химични връзки. Въз основа на казаното може да се направи изводът, че за повишаване на еластичните свойства на целулозните влакна е необходимо въвеждането на нови ковалентни мостове между целулозните макромолекули, които се редуват с наличните по-слаби водородни или вандервалсови връзки.

Обясненията за намаляване на здравината и увеличаване на твърдостта и крехкостта на влакната могат да бъдат дадени в две насоки. Според едната, здравината се намалява в резултат на това, че образуването на всяка нова ковалентна връзка е съпроводено с разрушаването на такъв брой по-рано съществуващи водородни връзки, сумарната енергия на които е по-голяма от енергията на новообразуваната химична връзка. Вследствие на по-голямата рехавост на макромолекулите в регенерираните влакна образуването в тях на напречни мостове не довежда до разкъсване на такъв брой водородни връзки, чиято енергия би превишила енергията на новата връзка. Подобна картина на отслабване на влакната от регенерирана целулоза се наблюдава само при въвеждането на твърде голямо количество напречни връзки или отлагането на полимер, което води до раздвижване на молекулите в предкристалната област.

Намаляването на здравината на природните целулозни влакна може да се дължи и на рязкото намаляване на подвижността на макромолекулите в резултат на напречното свързване. По тази причина, при прилагането на външно натоварване, молекулите загубват възможността да се придвижват една спрямо друга. С това се загубва възможността за преразпределение на товара към местата с по-малко напрежение и влакната се късат в точките с най-висока концентрация на натоварването. Хидратцелулозните влакна се отличават от памучните и в това отношение, тъй като въвеждането на малък брой химични напречни връзки не намалява тяхната подвижност. По същата причина намалява и устойчивостта на триене и разтегливостта.

Ограничаването на движението на верижните макромолекули, необходимо за получаването на желаните вискоеластични отнасяния, води и до появата на крехкост. Последната е особено ясно изразена при отлагането на високомолекулни продукти във вътрешността на влакната, но има своето значение и при създаването на голям брой напречни връзки между макромолекулите. Влакната, с отложен в порите им полимер, се отнасят като напълнен с вода маркуч, който при силно извиване не се смачква, а образува дъга. Трябва да се отбележи и това, че успоредно с намаляването на мачкаемостта на платовете се

намалява и тяхната свиваемост. Съвсем очевидно е, че тези два процеса не могат да се отделят, тъй като до голяма степен се определят от намаляването на подвижността на целулозните макромолекули.

От изложеното следва, че не е възможно да се избегнат загубите в здравина при получаването на достатъчно добър ефект на намалена мачкаемост. Известното правило на Рютигер може да се използва като обективна количествена оценка, която отчита постигнатия ефект и промените в механичните показатели. Това означава, че получаването на задоволителен ефект на немачкаемост, който се изразява с повишаване на сумарния ъгъл до 120-150 °, ще бъде съпроводено с намаляване на здравината с 40-50%. Най-общо тези загуби условно се разделят на трайни и временни. Трайното увреждане се дължи на хидролиза на целулозата, която протича едновременно с реакцията на създаване на напречни връзки и е необратим процес, катализиран от киселини. Временните загуби, които се дължат на вече описаните изменения в целулозата, са неизбежни. Един от естествените пътища за намаляване на загубите и поддържането им в приемливи граници е предварителното разхлабване на структурата на естествените влакна и приближаването и до тази на регенерираните. За тази цел се предлага предварителна мерсеризация, омрежване в опънато състояние и др. Получените резултати са добри, но методът няма практическо приложение, поради съществено усложняване на технологичния процес.

По-съществено приложение имат методите, които използват комбинирани полимери. В този случай средствата за модифициране, респ. омрежване на целулозата, се прилагат съвместно с термопластични полимери. Действието на последните се определя от това, че те не могат да навлязат във вътрешността на влакната, а образуват върху тях защитен филм, който до известна степен повишава здравината на естествените влакна и увеличава съпротивлението им спрямо изтриване. Следователно, при употребата на добавки загубата на здравина не се премахва, а само частично се компенсира от отложения на повърхността полимерен филм. Полимерните добавки, респ. образувания повърхностен филм, влошават чувствително хигиенните свойства на текстила. Налице е по-бързо и по-трайно замърсяване, по-ниска влагопоемност и т.н. Въпреки това полимерните добавки имат широко приложение в практиката, тъй като не усложняват технологичния процес.

В последно време бяха разработени и други методи, при които е възможно постигането на благоприятна корекция в правилото на Рютигер: локализиране на напречните връзки в определени зони на влакната; използване на специални катализатори и други, които все още нямат сериозно практическо приложение.

2.2. Химични съединения, използвани при обработката за намаляване на мачкаемостта

Способността на целулозните влакна да противодействат на деформацията при мачкане е очевидно свързана с дълбока химична модификация, осъществена с подходящи съединения. Използваните продукти могат да бъдат разделени на две големи групи, като основата на това групиране е склонността към самокондензация или взаимодействие с хидрокси групите на целулозата.

Към първата група се причисляват съединения, които са склонни към образуване на неразтворим полимер във вътрешността на влакната. Тук спадат главно хидроксиметилни (в практиката по-известни като метилолни) производни на карбамид и меламина, в които наличието на свободни метилолни групи и активен водороден атом при азота води до повишена реакционна способност и до образуване на неразтворими във вода високомолекулни продукти, получаващи се в резултат на самокондензация.

Към втората група спадат съединения, които са склонни повече към реакция с хидроксигрупите на целулозата и в много по-малка степен - към образуване на хомополимер. Тези продукти са известни в практиката като реактанти или реакционноспособни предкондензати. Най-голямо значение имат метилолните производни на цикличните карбамиди.

2.2.1. Производни на карбамида и меламина

Това са най-старите препарати, използвани в практиката, особено за артикули, за които е важно повишаването на немачкаемостта в сухо състояние. Възможни са редица продукти, които се различават по степента на заместване на водородните атоми при азота, но основно значение има диметилкарбамид, който се получава при кондензация на карбамид и формалдехид.

Диметилкарбамидът е силно реакционноспособен и не се нуждае от особено твърди условия на термична обработка. В присъствие на кисели катализатори и при нагриване диметилкарбамидът встъпва във вътрешномолекулни реакции.

В следващата фаза на поликондензация настъпва съшиване на линейните макромолекули с метиленови мостове и образуване на сложно пространствено неразтворимо съединение.

Отложеният в субмикроскопичните канали на влакната полимер не е инертен пълнител. Той се задържа трайно главно за сметка на образуване на водородни или частично ковалентни връзки с целулозните макромолекули.

В сравнение с карбамидните, производните на меламина са по-малко склонни към образуване на хомополимер и осъществяват в по-висока степен омрежването на целулозата.

Производните на карбамида и меламина имат сравнително ниска устойчивост при складиране. По тази причина се предлагат модифицирани препарати, а много предприятия предпочитат да ги получават сами, непосредствено преди употреба.

2.2.2. Реакционноспособни предкондензати (омрежители)

Съединенията от този тип се разделят на две големи групи: продукти съдържащи азот и продукти несъдържащи азот. Както вече бе отбелязано това са съединения с подчертана склонност към образуване на напречни ковалентни връзки между молекулите на целулозата. За сметка на това собствената им поликондензация протича извънредно трудно и изобщо не трябва да се взема предвид при обяснение на механизма на получения ефект на немачкаемост. Разтворите им са напълно стабилни и те остават продължително време в

молекулно състояние дори и в присъствие на катализатори.

Омрежителите, съдържащи азот са твърде разнообразни. За всички представители от тази група е характерно отсъствието на лабилен водороден атом, свързан с метилолната група в карбамидния остатък, което всъщност определя и намалената способност към образуване на хомополимери. Най-разпространени в практиката са две съединения, които спадат към групата на имидаз-олидинона. Наричат се още циклични етилен карбамиди, а именно диметилоле-тилен карбамид (ДМЕК) и дихидроксидиметилолетилен карбамид (ДХДМЕК).

Двете съединения се отличават от диметилолкарбамида по това, че водо-родните атоми при азота са субституирани. Това заместване, съпроводено с образуването на циклично съединение, определя възможността на последното да реагира с целулозата и премахва почти напълно образуването на хомополи-мер. Получените метилолни съединения нямат водороден атом при азота, пора-ди което не са възможни субституции с хлор, които са много характерни за про-изводните на карбамида и меламина. По тази причина метилолните производни на цикличните карбамиди показват много висока устойчивост на хлор.

ДМЕК притежава висока реакционна способност по отношение на целу-лозата. Съшиването настъпва при сравнително невысока температура - 90-120°C, но е възможно да се прилага и бързо фиксиране при 170-190°C. Работните раз-твори, съдържащи катализатор, са стабилни, полученият ефект на намалена мачкаемост е извънредно устойчив на пране и химическо чистене и на практика съпровожда изделието през целия период на експлоатацията му. Обработените платове имат мек и приятен опип, но при някои директни и реактивни багрила се наблюдава слабо намаление на устойчивостта на светлина.

Другият представител на разглежданата група - ДХДМЕК притежава редица технологични предимства вследствие на субституцията на 4 и 5-то място в цикъла. Тези предимства са в неговата малко по-ниска скорост на реакцията му с хидрокси групите, което дава възможност за използването му при специалните перманент-прес методи. Промяната в устойчивостта на светлина при реактивните и директните багрила е незабележима, образуваната връзка с целулозата е много здрава и не се разрушава и от киселини. Реакцията на омрежване води до получаването на пространствен продукт (фиг.6.6.), където X може да бъде всякакъв цикличен етилен карбамид.

Недостатъците на тези продукти са два. При продължително лагеруване на обработените платове е възможно отделяне на формалдехид от и образу-ването на проста метиленова връзка.

Вторият недостатък също се проявява след продължително съхраняване на платовете във влажни и топли складове и се изразява в появата на рибна ми-ризма вследствие реакции на разпадане, съпроводени с получаването на силно и неприятно миришещи мастни амини.

В групата на реакциоспособните предкондензати влизат много други продукти, болшинството от които притежават шестатомен пръстен. Техните отнасяния са сходни, на тези показани при горните два продукта.

Омрежителите, несъдържащи азот омрежват целулозата в алкална среда, което елиминира т.нар. трайни загуби, дължащи се на хидролиза на глюко-

зидните връзки. Освен това отсъствието на азот в молекулата им прави невъзможно появата на неприятна миризма. Практическо приложение имат някои производни на дивинилсулфона, който не се употребява поради силно токсичното му действие.

Образуваните напречни връзки се отличават с висока устойчивост към действието на различни химични агенти, в това число и окислителни. Устойчивостта на получения ефект е практически неограничена, т. е. запазва се през целия период на експлоатация на платовете.

Катализаторите, които се използват при омрежването със съдържащи азот продукти, са амониеви или метални соли и смеси от киселини и соли. От амониите соли най-често се използва амониев хлорид (NH_4Cl), който се отличава с относително висока каталитична активност, но понякога влияе върху цвета на обогрениите платове. Разтворите, съдържащи амониев хлорид, са с намалена стабилност. Като се прибави и увеличената опасност от появата на рибна миризма, става ясно защо тази сол има ограничено приложение.

От металните соли широко се използват магнезиев хлорид ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и цинков нитрат [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$]. Относно механизма на действие на металните соли няма единно мнение. Схващането, че каталитичното действие се дължи на отделянето на киселина при висока температура, днес се счита за остаряло. Приема се, че най-правдоподобният механизъм се подчинява на законите на общата кисела катализа.

Едно ново перспективно направление е използването на т.нар. високоактивни катализатори, които представляват смес от окси- или хидрокси киселини и метални соли. Използването на тези катализатори дава възможност за намаляване на температурата на термичната обработка.

2.3. Методи за намаляване на мачкаемостта

Съществуват голям брой технологии, по които се работи, за намаляване на мачкаемостта на текстил, съдържащ целулозни влакна. В зависимост от условията и използваните омрежващи средства методите за намаляване на мачкаемостта са:

- а).сухо омрежване;
- б).влажно омрежване;
- в).мокро омрежване;
- г).многостадийно омрежване;
- д).специални методи.

2.3.1. Сухо омрежване

Сухото омрежване се използва широко и значението му нараства след въвеждането на шоково кондензиране на платове, съдържащи полиестерни влакна и перманент-прес методите за получаване на формоустойчиви облекла. По този метод се получават най-високите ефекти по отношение на немачкаемостта в сухо състояние, които са съпроводени с нормални загуби в здравината. Възстановяването в мокро състояние е по-слабо изразено, като сумарният ъгъл в мокро е пропорционален на този, постигнат в сухо състояние.

Както се вижда от схемата, процесът обхваща фулардиране на платовете с разтвор на омрежващото средство, съдържащ катализатор, пълно изсушаване и кондензация. Използват се най-вече метилолни производни на цикличните карбамиди. Последните нямат сродство към целулозния материал и по-рационален начин за тяхното нанасяне върху платовете не съществува. Необходимо е да се осигури пълното проникване на разтвора, което изисква оптимално време за престой на плата в банята и добавка на 1 g/l нейоногенен мокрител. Предпочитат се тривалечни фулари, но в повечето предприятия се работи с двувалечни. Температурата на пропивния разтвор е 20-30°C, концентрация на омрежващото средство 100-150 g/l, а тази на катализатора - 10% от масата на омрежителя.

Веднага след фулардирането платовете се сушат. Сушенето трябва да се извършва внимателно при по-ниска температура, за да се предотврати миграцията на омрежителя, тъй като непрекъснатият поток на вода от вътрешността към повърхността, носи със себе си и разтворен предкондензат. Желателно е сушенето да се извърши при температура под 100°C.

Термичната обработка е много важен етап в цялостния процес, тъй като именно в него се извършва химичната реакция на образуването на напречните връзки. Обикновено тази обработка се извършва в кондензационни камери, които бяха споменати при печатането с пигменти или на щпанрами с високотемпературни полета. Най-често използваната температура е 140-150°C, но съобразно с конкретните условия и технологии този температурен интервал може да се разшири в границите 130-190°C. Между времето на термичното третиране и температурата съществува обратна зависимост. За леки и средно тежки тъкани продължителността на обработката при 170°C е 2 min, при 160°C - 3 min, при 150°C - 4 min, при 130°C - 8 min. Кондензацията трябва да се извърши при влажност на тъканите не по-висока от 1-2%.

След кондензацията платовете е добре да се изперат за отстраняване на веществата, които не са се изразходвали по време на реакцията, като катализатори, нереагирал предкондензат, мокрители и др. Много фабрики не изпират платовете, но това обикновено води до повишаване на концентрацията на свободен формалдехид в платовете и опасност от появата на рибна миризма.

Перманент-прес методите представляват разновидност на сухото омрежване, при които процесът за придаване на намалена мачкаемост се извършва двустепенно и се фиксира дадена форма на текстилното изделие.

Платовете, съдържащи целулозни влакна, след омрежване придобиват желаната намалена мачкаемост, което им придава неоспорими предимства по отношение лекотата на подържане на облеклото. Тези платове, обаче сравнително трудно се обработват в готови изделия. Трудностите произлизат от способността на плата да се противопоставя на всякакъв вид деформация, което определя и невъзможността за получаване на нова устойчива форма, ръбове, плисета и други на дрехата. В конфекционните предприятия тези трудности се преодоляват чрез използването на по-твърдите условия на гладачните преси (висока температура и налягане), но въпреки това получените форми не са напълно устойчиви. Наред с това възникват проблеми със загряването на шевните игли, пре-

дизвикано от наличието на полимер. От гледна точка на шивашкото производство идеален се явява такъв вариант на обработка, при който текстилното предприятие доставя на конфекционното тъкани с потенциална немачкаемост, т.е. такива, които са пропити с омрежващо средство, но не са подлагани на термообработка. Такъв плат не притежава свойството намалена мачкаемост, от него безпрепятствено може да се ушие всякакво изделие и след това чрез пресуване и повишена температура да му се придадат желаната форма и размери.

Омрежителите, които се използват трябва да бъдат устойчиви на дълго съхранение и да не встъпват в реакция с целулозата по време на съхраняването на платовете и при тяхното преработване в шивашкото предприятие. На тези условия най-добре отговарят вече споменатият ДХДМЕК, производните на дивинилсулфона и други продукти с намалена реакционна способност.

Перманент-прес методите се реализират в много разновидности, но условно могат да се разделят на две групи, известни с наименованията “пост-кюр” и “пре-кюр”.

Пост-кюр методите са широко разпространени. Известни са методите Коратрон, Фиксатрон, Форниз и др. Според този начин на работа в текстилното предприятие става пропиването и изсушаването на платовете, които с остатъчна влажност 8-10% се предават за конфекционирание. Кондензацията се провежда на детайли или готови облекла чрез пресуване на специални нагривани преси, а при готовото облекло - в кондензационни пещи (обикновено тунелен тип). Пропиването се извършва с разтвор на ДХДМЕК - 130 g/l, катализатор (цинков нитрат) - 20 g/l, полиетиленова дисперсия - 2 g/l и нейногенен мокрител. Платовете се изцеждат до 85% и се изсушават при температура не по-висока от 100-120°C. В резултат върху плата се нанасят около 3,5% сухо вещество и той може да се съхранява в продължение на месеци без каквито и да е изменения. Кондензирането, след придаването на съответната форма, се извършва при температура 150-180°C за около 5-10 min.

За съжаление прилагането на тези методи е свързано с чувствителни загуби на здравината, които могат да достигнат до 50%.

Пре-кюр методите, които се прилагат при смеси на целулозни със синтетични влакна, предписват обработка на тъканите по класическия кондензационен начин. След конфекционирането готовите изделия се подлагат на допълнително термично третиране, при което изделията получават желаната устойчивост на размерите и формата. В действителност ефектът на стабилизация се постига в резултат на термопластифициране на съдържащите се в сместа синтетични влакна. За целта са необходими специални гладачни преси, които са в състояние да осигурят температура 180-200°C и налягане 0,6.105 Pa. Процесът има следната последователност: тъканите се пропиват на фулар с омрежител (напр. ДХДМЕК), изсушават се на щпанрама и се кондензират при 125-130°C в продължение на 3 min. След изготвяне на детайлите или готовото облекло следва формуване на преси. Този начин на работа е особено подходящ за тъкани, съдържащи над 50% синтетични влакна.

2.3.2. Влажно омрежване

При този метод материалът се пропива с разтвор на омрежващо средство, изсушава се до определена влажност и се оставя да престои в продължение на 14-30 h при стайна температура. Реакцията на омрежване протича бавно, като фиксира състоянието на полунабъбналите влакна и с това се осигурява получаването на висока немачкаемост в мокро състояние. Поради ниската температура са необходими много активни катализатори. Най-често те са минерални или силни органични киселини. Ниското рН и продължителното време на престояване поставят високи изисквания към омрежителя, особено към неговата устойчивост на хидролиза в кисела среда.

Методът изисква прецизен контрол на влажността на тъканта преди отлежаването, която трябва да бъде 6-12% за чисто памучните и 10-16% за тъканите от регенерирана целулоза. Влажното омрежване дава възможност за благоприятно съотношение между възстановителната способност и намалението на здравината, което е особено важно за тъкани с относително ниски здравини. Методът осигурява получаването на тъкани с гладък и мек опип, но налице е голям разход на материали, наложително е продължително пране, съпроводено с неутрализиране на катализатора, което съществено оскъпява продукцията. Наред с това е необходим подбор на използваните багрила, тъй като условията на отлежаване са доста твърди и не всички багрила остават непроменени. За разлика от сухия метод налице е повишена хидролиза на омрежителя, което е свързано с отделянето на формалдехид и образуването на свободни иминни (>NH) групи, които могат да предизвикат по-силно задържане на хлор.

2.3.3. Мокро омрежване

По този метод се получават най-високите ъгли на възстановяване в мокро състояние и най-ниските в сухо. По принцип омрежването може да се проведе с кисели или алкални катализатори, но последните все още нямат практическо приложение. Поради ниските загуби в здравина методът е приложим при ленени и памучни артикули, най-вече за спално облекло и покривки за маса. Не се препоръчва за тъкани, съдържащи вискозни и полиестерни влакна.

Методът на мокрото омрежване се състои в пропиване с разтвор на омрежителя, съдържащ катализатор, и отлежаване при стайна температура не по-малко от 20-24 h. Мокрото омрежване винаги дава много мек опип и достатъчно устойчив ефект на пране и хидролиза. Устойчивостта на хлор зависи от омрежителя и е добра само при продукти, несъдържащи азот. Реактивните и директните багрила не винаги са подходящи поради силно киселата среда, при която протича реакцията.

Омрежването в мокро състояние се извършва с висока концентрация на омрежителя (най-често ДХДМЕК) - 300-350 g/l и катализатор концентрирана солна киселина - 100 ml/l. Необходима е добавка на устойчив на киселина мокрител и защитна полиетиленова дисперсия. Пропиването се извършва на фулар със степен на изстискване 70-80%, след което платовете се навиват на руло, завиват се с полиетиленово фолио и се оставят да отлежат при стайна температура. При омрежване в алкална среда за катализатор се използва 10-

15%-ен разтвор на натриева основа и престояването е по-късо - 8-10 h при стайна температура. И в двата случая е необходимо щателно изпиране.

2.3.4. Многостадийно омрежване

Този начин на омрежване се извършва в два или повече етапа при използването на омрежители, свързващи целулозата в кисела и алкална среда. Обикновено най-напред се осъществява свързването в кисела, а след това в алкална среда. Всъщност този метод представлява комбинация на класическото сухо омрежване (с използването на кисели катализатори) и мокро омрежване с производни на дивинилсулфона в алкална среда.

Предимство на многостепенните методи, наричани още бивалентни, е получаването на коприненоподобен, мек и гладък опип на изделията. Получените тъгли на възстановяване в сухо и мокро състояние са високи, но също така високи са и загубите в механичните показатели. Неблагоприятно е и влиянието върху устойчивостите на директните и реактивните багрила. Методът е скъп и се прилага по-рядко и то при получаването на особено висококачествени платове, главно за луксозни ризи и блузи.

Споменатите специални методи обхващат едновременно придаване на немачкаемост и хидрофобност, намалена замърсяемост и др.

В практиката много често на платовете се придават различни каландрови ефекти, които се изгубват бързо след пране. За стабилизиране на ефекта могат да се използват продукти еднакви с тези при процеса за намаляване на мачкаемостта. Технологичната схема не е различна: тъканта се напоява с омрежващо средство, изстиска се и се суши. След сушенето се придават съответните каландрови ефекти, които се стабилизират с термична обработка при 170-190°C за 2-3 min.

Възможно е фиксирането на плисета, като за това се използват специални кондензационни маси, които се загряват до 180°C.

3. Намаляване на свиваемостта на тъкани, съдържащи целулозни влакна

Получаването на тъкани с намалена свиваемост е важна задача на заключителното облагородяване. Склонността на текстилните изделия към изменение на линейните размери зависи от редица фактори, най-важни от които са химичната структура на влакната, структурата на преждата и сплитката на тъканта. Целулозните влакна са хидрофилни. Те силно набъбват във вода и водни разтвори, вследствие на което увеличават диаметъра си и се скъсяват по дължина. По тази причина хидрофилните влакна са много по-склонни към изменение на линейните размери, отколкото синтетичните, които практически не набъбват във вода. Наред с това по време на различните механични и химични процеси, на които са подложени платовете у тях възникват значителни напрежения. Установеното неравновесно състояние е причината за стремежа на влакната да възвърнат изходното си състояние, което предизвиква свиването на готовите изделия при намокряне и обработка при повишена температура. Свиваемостта при различните материали е около 8-12%, а дори и повече.

Поради това намаляването на свиваемостта на платовете е едно от условията за подобряване на качеството им. Съществуват различни методи за стабилизиране на размерите, които могат да се разделят най-общо на механични и химични.

Механичните методи почиват на принудителна релаксация на платовете, което се постига чрез преминаването им през специални машини. Този метод, известен като санфоризация, осигурява максимално намаляване на свиваемостта, при което ефектът е напълно устойчив. Съществен недостатък на този метод е ограничаване на стабилизацията само по основа, а също и чувствително намаляване на дължината, което води до преразход на материал.

Санфоризацията се осъществява под комбинираното механично и влажно-топлинно въздействие, което създава условия за свиване на платовете. Това се постига като платовете преминават през нагрят цилиндър в свободно състояние, водени от специален филц, с едновременно подаване на пара.

По този начин напреженията в платовете и влакната релаксират и свиваемостта се свежда до много ниски стойности. Платовете, които носят етикета “санфоризирани”, трябва да имат гарантирана свиваемост под 1%.

При химичните методи технологичният процес може да се осъществи по два принципно различни начина. Първият се основава на ускоряване на релаксационните процеси чрез използването на подходящи реагенти, които подпомагат набъбването, а с това и намаляване на вътрешните напрежения във влакната, възникнали по време на механичните процеси. Най-често този принцип се реализира при мерсеризацията с алкални разтвори, но е възможно използването на концентрирани разтвори на соли, например цинков хлорид.

При втория начин, който дава възможност за добра стабилизация на размерите, се използват термореактивни предкондензати или омрежващи средства. Те съшиват макромолекулите на целулозата и по този начин фиксират структурата на тъканта в състоянието, в което тя се намира в момента. Следователно, при този начин стабилизацията се постига без намаляване на дължината на платовете. Недостатъците на метода са известно намаляване на здравината и тенденция към нарастване на битовата свиваемост по време на употребата на платовете в резултат на частично разрушаване на напречните връзки.

Обработката за намаляване на свиваемостта по химизъм и начин на провеждане не се различава от тази при намаляването на мачкаемостта. Тъкани, притежаващи свойството намалена мачкаемост, във всички случаи са и с намалена свиваемост. Когато е необходимо постигането само на намалена свиваемост, без да се изисква повишаването на немачкаемостта, обработката се извършва с по-ниски концентрации на омрежващо средство и с добавка на дисперсии на термопластични полимери с цел по-слабо намаление на здравината. Добри резултати се получават най-вече с акрилови дисперсии, които дават възможност за производството на платове с много добър гриф. Използваните омрежващи средства са от типа на реакционнеспособните предкондензати като ДМЕК или ДХДМЕК и техни смеси с производни на меламин или карбамид. Възможни са добавки на силиконови дисперсии. Концентрацията на омрежващите средства е около 80 g/l, но в зависимост от типа и качеството на обработваните тъкани това количество може да бъде изменено. Устойчивостта

на ефекта зависи от условията на провеждане на обработката, но дори и при употребата на по-неустойчиви полимери тя трябва да надвишава 10-15 пранета.

4. Намаляване на водопоглъщането на текстилни материали

Придаването на свойството водоотблъскване може да се счита за най-старата специална обработка в текстилната практика. В Европа още през 14 век, за тази цел се използва ленено масло, от 1823 г. започва производството на гумирани платове, а малко по-късно и на платове третирани с алуминиеви сапуни.

Използват се два начина за придаване на хидрофобност на текстила:

а). въздухонепроницаема водоотблъскваща обработка - осъществява се чрез покриване на платовете с филм от хидрофобно вещество, което запълва пространствата между нишките и влакната и се задържа здраво върху повърхността на платовете. Използват се естествени и синтетични латекси или полимеризиращи върху влакната предкондензати. Полученият ефект на водоотблъскване е много висок, но хигиенните свойства на текстила силно се влошават, поради което този начин на работа се прилага главно за технически тъкани;

б). въздухопроницаема водоотблъскваща обработка - осъществява се чрез покриването на отделните влакна с хидрофобен филм, без да се запълват пространствата между нишките и влакната. По този начин в приемливи граници се запазва въздухопропускливостта, много слабо се повлиява мекотата, структурата на платовете не се променя и те отговарят на всички изисквания за хигиеничност и удобство. В следващото изложение накратко се описват начините и средствата за постигане на този ефект. За практиката значение имат твърде много продукти, които се прилагат съобразно изискванията към съответния артикул и възможностите на дадено предприятие.

Обикновено хидрофобизиращите средства се нанасят под формата на дисперсии, по-рядко като разтвори и с помощта на обикновено изсушаване или термична обработка те образуват неразтворим хидрофобен филм върху повърхността на влакната.

Восъци и парафин. Нанасят се като разтвори или по-често като дисперсии. Полученият ефект е не особено висок и е нетраен на пране при висока температура.

Алуминиеви соли и алуминиеви сапуни. Отдавна е известно, че някои алуминиеви соли могат да се задържат трайно върху текстила и да му придават сравнително добър ефект на водоотблъскване. Например, разтворимият алуминиев ацетат $Al_2(CH_3COO)_6$ се хидролизира до алуминиев хидроокис $[Al(OH)_3]$, който се задържа трайно върху влакната. По-добри резултати се получават с отлагането на неразтворими алуминиеви сапуни. Платовете се обработват със сапунен разтвор и в следваща баня - с разтвор на алуминиева сол.

Циркониеви соли и циркониеви сапуни. Нанасят се по начин сходен на алуминиевите, но полученият ефект е по-висок и устойчив. Известни са препарати, представляващи дисперсии на циркониеви сапуни, но употребата им е ограничена поради високата цена.

Органични хромови или алуминиеви комплекси. Най-широко приложение намира хромстеарилхлорида. Представлява тъмнозелена течност, която се смес-

ва с вода във всички съотношения. Хромстеарилхлоридът представлява комплексно съединение, което се хидролизира във вода и молекулите на хидролизирания продукт реагират помежду си и образуват трудно разтворими високомолекулни продукти. Хидрофобните стеарилови вериги, получени при тази реакция, се ориентират перпендикулярно на повърхността на влакната и благодарение на това се образува мономолекулен хидрофобен филм, който наред с превъзходните водоотблъскващи свойства придава на влакната и достатъчна мекота. При нагриване на обработените платове до 180°C може да се образува полимер с разклонена верига и възникването на кислородни мостове между хрома и хидроксигрупите на целулозата.

Обработката е сравнително проста. Платовете се пропиват на тривалечен фулар при 20-25°C с разтвор, съдържащ 90 g/l хромстеарилхлорид и 90 ml/l 13% разтвор на уротропин (поставя се за неутрализиране на отделената при хидролизата солна киселина). Изсушава се на барабанна сушилня. Полученият ефект е висок с добра устойчивост на пране и химическо чистене, но с недостатъчна устойчивост на светлина и атмосферни условия. Към недостатъците трябва да се прибави и тъмният цвят на продукта.

Терморективни полимери. Широко приложение имат предкондензати на висшите алкилкарбамиди. Особено перспективни са алкилкарбамиди с дълга въглеводородна верига с не по-малко от 12 въглеродни атома, които реагират с формалдехид и полученото метилолно съединение се прилага по технология, която не се отличава от тази при обработката за немачкаемост. Използват се и други продукти, които съдържат остатък на висша мастна киселина. Изобщо присъствието на алкилен заместител с 15-18 въглеродни атома е необходимо условие за получаването на ефект на водоотблъскване, тъй като този остатък се ориентира перпендикулярно на повърхността на влакната и с това не допуска проникването на водните молекули.

Продуктите от този тип се използват като дисперсии. Пропивният разтвор съдържа 100 g/l от съединението. След нанасяне на дисперсията платовете се сушат и подлагат на термична обработка при 145-155°C. Получава се добър водоотблъскващ ефект при много добър опип на обработените платове.

Органосилициеви съединения. Хидрофобното действие на силикоорганичните съединения се дължи на тяхната структура, която е подобна на структурата на парафина. Наличните метилни и други функционални групи са ориентирани перпендикулярно към силико-кислородната верига.

Високомолекулните силикони образуват много тънък филм върху повърхността (2,5-17,5 μm), като органичните радикали са ориентирани перпендикулярно към външната повърхност на силиконовия филм.

Силиконовите препарати могат да се използват при почти всички влакна и смеси. Единствено при ацетатните влакна не се получава задоволително водоотблъскване.

Предлагат се водоразтворими и водонеразтворими силикони. Използването на първите се основава на способността на тези продукти да взаимодействат с медни, кобалтови и хромови соли и да образуват неразтворими съединения. Така върху влакната се образуват стабилни комплекси с участието на хидроксигрупи.

групите на целулозата.

Водонеразтворимите полиалкилсиликони имат по-широко приложение. След термична обработка при висока температура (около 200°C) се образува високомолекулен линеен полимер, осигуряващ много добър и траен ефект на хидрофобност. Полиалкилсилоксаните могат да се прилагат като дисперсии или разтвори в органични разтворители. Независимо от начина на приложение те се фиксират на повърхността на влакната посредством сорбционни сили и не образуват с целулозата ковалентни връзки. Полученият ефект на водоотблъскване се дължи на образуването на филм от органосилициев полимер, който защитава хидроксидните групи от директния контакт с водата.

5. Намаляване замърсяването на текстилни изделия

Все по-нарастващата тенденция за производство на облекло, което не изисква особени грижи при употребата му, поставя пред производителите на тъканите за облекло изключително високи изисквания. След успешното разрешаване на проблема за премахване на мачкаемостта, най-важната грижа остава почистването на облеклото. Въпросът може да се разглежда в две направления. На първо място поредица от превантивни мерки за намаляване на замърсяването и на второ подобряване на отстраняването на замърсяванията от текстила. С други думи в първия случай се касае до една активна, а във втория - до пасивна защита.

Намаляването на степента на замърсяване на текстила е пряко свързано с отнасянията на повърхността на влакната и вида на замърсяванията, с които тази повърхност контактува. Изискванията на потребителите вече не се свеждат до едно обикновено импрегниране спрямо дъжд. Необходимо е тъканите, употребявани за облекло, да не се омократ от течни и мазни замърсявания. Освен това те трябва да се почистват с органични разтворители и подлагат на деташиране, без да образуват ореоли и повторно отлагане на замърсяванията при химическо чистене. Разрешаването на голяма част от тези проблеми стана възможно след въвеждането в текстилната практика на флуоркарбоновите полимери, които са в основата на производството на маслоотблъскващи или олеофобни тъкани.

5.1. Терминология

Множеството обменни процеси между замърсяването и платовете могат да се систематизират по следния начин:

а). способността на тъканта, третирана със съответните препарати, да отблъсква замърсяванията се означава като петноотблъскване, в литературата се използва по-често английското наименование *staine repellency*. Тази способност платовете получават в резултат на хидрофобността и олеофобността на текстилните материали, следствие на което течните замърсявания не могат да проникнат в тъканта при статични условия, т.е. проникване само поради капилярни сили и от собствената маса на водната или маслената капка. Следователно обработка от този тип предпазва текстила от замърсяване от попаднали върху него течни замърсявания;

б).практическа устойчивост към образуване на петна (practical stain resistance) се употребява като термин, който подчертава степента на почистване на третираната тъкан, което може да се постигне чрез избърсване, попиване или изтърсване от повърхността на материала;

в).устойчивост на образуване на петна (stain proof) е термин, който се употребява за тъкани, притежаващи способността да възстановяват повърхността си в нейния първоначален вид чрез обикновено избърсване или изтриване, след замърсяване в динамични условия, т.е. въвеждане на замърсяването чрез външни сили като натискане, претриване и др.;

г).способност за образуване на петна (staining) се определя като начало на невъзвратими промени на тъканта, причинени от присъствието или влиянието на дадена течност върху част от повърхността на материала. Промените, които настъпват могат да се изразят в изменение на нюанса на оцветяванията, поради отлагането на споменатите течности. Безцветни летливи течности, които не разтварят багрилата и другите вещества, намиращи се върху материала не остават видими следи от присъствието си. Нелетливите течности и такива които разтварят багрилата и облагородителните средства оставят петна. В тези случаи промяната се дължи на проникването на течността между нишките на капилярните системи. Поради това степента на пречупване на светлината се променя, обикновено намалява, в резултат на което материалът на тези места изглежда по-тъмен. Оцветените течности променят нюанса, както поради гореописания ефект, така и поради собствения си цвят. Трябва да се разграничават начините на замърсяване. Замърсяване, предизвикано от попадане на течност върху материала, което не е съпроводено с прилагането на външно усилие се означава като статично, докато такова, при което наред с действието на капилярните сили е налице принудително вкарване на течността във вътрешността на материала се означава като динамично. Във втория случай образуването на петна не може да се избегне, но чрез съответна обработка се осигурява по-лесно отстраняване на проникналото замърсяване. Именно в тази насока трябва да се разбира термина staining;

д).отстраняване на петната (soil release) се отнася до лекотата и степента на премахване на петната при почистване, пране или химическо чистене. Терминът soil release има значение както за хидро- и олеофобната обработка, така и при отлагане на хидрофилни продукти, с които се улеснява количественото отстраняване на замърсяванията от тъканта и задържането им от детергентите в перилната баня. С други думи касае се за пасивна обработка, която не променя отношението на материала към замърсяването, а само съдейства за полесното му отстраняване в процеса на почистване;

е).по време на прането е възможно повторно отлагане на част от замърсяванията върху текстила. В специалната литература този процес се означава като повторно отлагане на замърсяването (soil redeposition). Възпрепятстването на този процес се означава като antisoil redeposition. Осъществяването на повторното замърсяване, най-често водещо до посивяване или захабяване на почиствания материал, е сложен физикохимичен процес, възпрепятстването на който може да стане със съвместното действие на перилните детергенти в почистването;

вашата баня и специални продукти, отложени върху повърхността на материала.

Върху облеклото попадат онечиствания от тялото и от околната среда. Секреции от пот и кожна мазнина се поемат от дрехите при контакта с тялото. Веществата, които отделя човешкото тяло, са разнообразни.

В зависимост от пола и възрастта техният състав варира в следните граници: свободни мастни киселини - 22-27%; восъци и стеролни естери - 20-22%; триглицериди - 25-35%; диглицериди - 6-10%; стерол - 2-5%; парафини - 0,5-1,5%; други онечиствания - 10-15%.

От околната среда върху дрехите попадат улични замърсявания с примерен състав: водоразтворими съставки - 10-15%; разтворими в етер - 8-12%; влага - 2-5%; органични вещества (неразтворими мазнини, влакна, сажди и др.) - 20-25%; пепел - 50-55%.

Тези стойности не могат да отразят голямото многообразие от замърсявания, които влизат в допир с облеклото. Зацапвания от хранителни и минерални масла, често примесени с органични минерални оцветени вещества, петна от кафе, плодове, вина, сосове и други са постоянен спътник на дрехите при тяхната употреба. Развитието на разглеждания дял от специалното облагородяване е свързано с възможността текстила да може да отблъсква водни и маслени замърсявания. Само при наличието на хидро- и олеофобно покритие на повърхността може да се получи надеждна защита от всякакъв вид замърсявания.

5.2. Физични основи на водо- и маслоотблъскването

За да може да се разберат правилно физичните основи на водо- и маслоотблъскването трябва да се разгледа поведението и свойствата на капки от различни течности, поставени върху хоризонталната повърхност на твърдото тяло.

При капилярни системи, каквито са текстилните материали, нарастващият контактен ъгъл е този, който регулира разпространяването на петната, което значи че степента на водо- и маслоотблъскване е пряко свързано с нарастването на същия.

Обработката за постигане на свойствата водо- и маслоотблъскване се състои в покриване на повърхността на влакната с филм от въглеродороди с ниско повърхностно напрежение. Със средствата за придаване на хидрофобност се постига повърхностно напрежение 20-30 kJ/m², а с перфлуорирани въглеродороди то е далеч по-ниско - 6-8 kJ/m². Поради това върху повърхност, покрита с флуорсъдържащи полимери, водата с повърхностно напрежение 72 kJ/m² ще даде по-големи ъгли на допиране, отколкото с въглеродороди с повърхностно напрежение 25 kJ/m². В резултат на това въглеродородите по-лесно навлизат между нишките и във влакната в сравнение с водата. От това следва, че проникването на маслените замърсявания е по-лесно осъществимо поради ниското им повърхностно напрежение, отколкото това на водните. Проникването в пространствата около нишките е по-вероятно, отколкото разпространението на течността във влакната. Съществуват математически изрази, които дават величината на капилярните сили, способстващи за разпространението на течността във вътрешността на текстила. Тези уравнения показват, че силите на разпространение се определят от повърхностното напрежение и от

стойността на нарастващия контактен ъгъл.

Степента на маслоотблъскване се определя със серия от стандартни течни въгледороди с намаляващо повърхностно напрежение, като ефектът се определя от течността с най-ниско напрежение, която не омокря и не прониква в плата чрез капилярни сили. За постигането на добра защита спрямо образуването на петна е необходимо съответният полимерен филм да обхване и обгърне плътно влакната. При недобро покриване се явяват незащитени места, които действат като “дупчици от карфица”, през които течното замърсяване може да проникне и достигне вътрешните незащитени части на влакната. Това явление е особено забележимо при маслоотблъскващата обработка.

Освен от повърхностното напрежение, проникването на една течност зависи и от работата за адхезия. Последната възниква когато две първоначално свободни фази се допрат взаимно, един процес който на практика се осъществява при попадането на водна или капка на друга течност върху повърхността на текстилния материал. Поради намаляване на свободната повърхност работата за адхезия е винаги отрицателна, т. е. освобождава се известно количество енергия. Върху работата за адхезия влияят редица други сили, например диполните сили на водата, абсорбционното натоварване на твърдото тяло, летливостта на течната фаза и т.н. Работата за адхезия е специфична за двете допиращи се повърхности при очевидното предварително условие двете фази да не се разтварят взаимно или да се смесват.

При хидрофобизирането на платовете се използва обстоятелството, че парафиновите въгледороди или мастните киселини с дълга въглеродна верига не се смесват с водата и работата за адхезия на водата към тях е достатъчно малка, за да предотврати разливането и омокрянето. Поради това съществува стремеж за намаляване на повърхността на взаимното допиране, тъй като освободената адхезионна енергия зависи от големината на допиращите се повърхности. Хидрофобизиращите средства, които съдържат дълги въгледородни вериги, са разположени перпендикулярно на повърхността на влакната и образуват нещо подобно на четка. Следователно, водната капка ще лежи върху обработения плат като върху връхчетата на иглички и с това ще изпълни условието за помалка допирна повърхност. От това ясно се вижда, че хидрофобизиращият състав трябва да съдържа съставка, която не се смесва с водата и не се разтваря в нея. Енергията на граничните повърхности на водата и на тази съставна част трябва да бъде такава, че при допирането им да се отдели минимално количество енергия, т.е. повърхностите на взаимното допиране трябва да бъдат възможно малки, тъй като енергията на адхезия зависи от големината на допиращите се повърхности. Хидрофобизиращото средство трябва да бъде нанесено върху влакната, не само равномерно и да обхваща цялата повърхност, но в такава форма, която осигурява продължителното му задържане върху материала.

Всичко казано се отнася и до получаването на добра маслоотблъскваща способност. Необходима е съставна част, която не се смесва и не се разтваря в масла, способна да образува повърхностен филм с много ниско повърхностно напрежение и ориентация на страничните вериги както при хидрофобизиращите средства. Тези условия се изпълняват най-добре от перфлуорираните въг-

леводородни полимери, в които молекулната четка се изгражда от гъсто и регулярно разположените флуорни атоми. Наличието на неполярните $-CF_3$ и $-CF_2$ групи обуславя хидрофобния характер на покритието, което може да се омокри само от течности, чието повърхностно напрежение е по-ниско от това на флуорсъдържащите полимери.

5.3. Химични съединения, използвани за придаване на намалена замърсяемост на текстила

Всички въглеводороди се смесват с маслата и следователно те не са подходящи за придаване на свойството маслоотблъскване. Използването им е възможно след пълната замяна на водородните атоми с други заместители. Пълното заместване с хлор не е възможно поради сравнително големия радиус на хлорния атом (0,184 nm), а освен това е известно че хлорираните въглеводороди са отлични разтворители на мазнините. Пълно заместване на водородните атоми може да се постигне с другия халогенен елемент - флуор. Подобни съединения са познати отдавна, например широкоизвестният Тефлон, но едва след 1955 год. бе установено, че някои органични флуорсъдържащи продукти притежават подчертани маслоотблъскващи свойства. Броят на продуктите, които се използват в практиката не е голям, главно поради трудности при синтеза на изходните оргонофлуорни съединения.

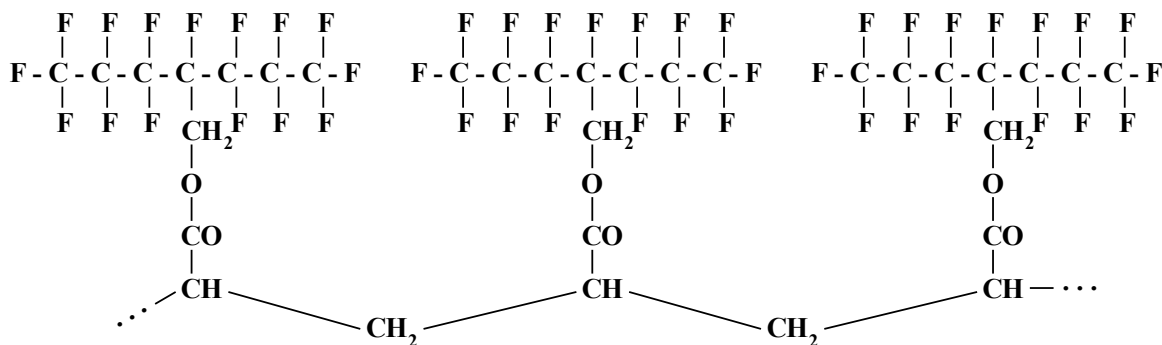
Както вече стана ясно, за да се получи добра защита, флуорните атоми трябва да образуват своеобразен екран, който да защитава повърхността на влакната от проникване на вода и други течности. Не всички флуорсъдържащи съединения защитават текстилните материали в еднаква степен. Максимално това свойство е присъщо на съединения, съдържащи $-CF_3$ група в края на алифатната верига. Повърхностното напрежение на съединение с крайна $-CH_3$ група в алифатната верига е 24 kJ/m², докато при наличието на споменатата $-CF_3$ група е само 6 kJ/m². Всички водни и неводни замърсявания имат повърхностно напрежение по-високо от това на продуктите, съдържащи групата $-CF_3$, която придава на текстила много добри хидро- и олеофобни свойства и надеждно ги защитава от замърсяване.

В практиката днес приложение имат продукти, изградени на основата на съединения, които полимеризират върху влакната и образуват устойчиво покритие. Полимерната верига е ориентирана спрямо молекулната ос на влакната, а перпендикулярно разположените странични вериги, в които всички водородни атоми са заместени с флуор, образуват маслоотблъскващата четка. За образуването на неразтворим траен филм е необходимо нагриване при висока температура, за да се осъществи необходимото нарастване на молекулната маса.

Текстил, притежаващ свойството намалена замърсяемост, има правото да носи съответния етикет. Последният се поставя само след контрол от страна на фирмите производителки на продуктите и е гаранция за високо качество, което оправдава и по-високата цена на изделията.

С етикета Scotchgard се означават платовете, обработени със съединението $C_2F_3(CF_2)_6-CH_2OCOSH=CH_2$, което стои в основата на търговския продукт Scotchgard FC - 208. Този продукт представлява млечно бяла дисперсия, съ-

държаща 23% полимер. Полимерът не реагира с влакната, но трайно се закрепва върху тях благодарение на допълнителното нарастване на молекулната маса и образуването на напълно неразтворим полимер.



Фиг.6.15.Неразтворим перфлуориран полимер.

Известни са също и продуктите Zerel, в който действащата субстанция е хексафлуорпропилен ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$).

Както вече се спомена по-голямата част от перфлуорираните въглеводороди се предлагат като водни дисперсии. Много рядко се използват разтвори в трихлоретилен. Обработката не е сложна. Предварително добре почистеният плат се пропива на тривалячен фулар с дисперсия на полимера, изсушава се при $100-115^\circ\text{C}$ и се подлага на термична обработка при $150-170^\circ\text{C}$ за около 3 min. Препоръчва се изпиране за отстраняване на водоразтворимите съставки и миризмата на платовете.

Постигането на ефикасна защита на облеклото с флуорсъдържащи полимери не променя или слабо влошава замърсяването със сухи замърсители. Обработката почти не се отразява и на физиологичните отнасяния на платовете. Запазва се въздухопропускливостта и не се наблюдават съществени различия при транспорта на потта и задържането на топлината.

5.4. Подобряване отстраняването на замърсяването

Предпазното действие на флуорполимерите не може да се счита за универсално, тъй като неговото действие е подчертано при статично замърсяване. Заедно с това не трябва да се забравя, че предназначението на част от облеклото е да поема отделящите от кожата секрети и по този начин да изпълни хигиенната си роля. С други думи голяма част от облеклото не трябва да се подлага на обработка против замърсяване. Ето защо в последните години се разви едно ново направление, което осигурява бързото почистване на облеклото. Методът е известен като soil release или съкратеното SR, което в превод означава приблизително “лесно отстраняване на замърсяванията”. Наименованието показва, че обработката проявява своята активност при прането и всъщност е една пасивна защита. SR-обработката е хидрофилна. С помощта на отложените върху влакната продукти, които съдържат хидрофилни групи, количественото отстраняване на замърсяванията се облекчава. Тази обработка играе положителна роля и по отношение неприятното повторно отлагане на замърсяването.

На практика SR-обработката се заключава в отлагане на повърхността на

текстилните изделия на хидрофилен филм, най-вече от съполимери на акриловата киселина. Карбокси групите на акриловата киселина, намиращи се в страничните вериги, са ориентирани към повърхността на материала, задържат, върху себе си частиците на замърсяването и не им позволяват плътно да прилепнат до влакната. По такъв начин използваният при прането детергент атакува замърсяването от всички страни и бързо го извежда в разтвора. В отсъствие на хидрофилно покритие частиците на замърсяването плътно прилепват към повърхността на материала и перилното средство е недостатъчно ефективно, тъй като неговото действие се ограничава само върху повърхността на замърсяването.

Значението на обработката за облекчаване на отстраняването на замърсяванията доби по-съществено развитие във връзка с все по-широкото използване на синтетични влакна и нарастване на количеството на платовете, обработвани за намалена мачкаемост. И в двата случая намаленото количество хидрофилни групи във влакната води да съществени затруднения при почистване на облеклото. По тази причина препарати, изградени на база съполимери на акриловата киселина съвсем естествено се използват съвместно с предкондензати и омрежващи средства при методите за придаване на немачкаемост. Добавките от полиакрилова киселина играят благоприятна роля и за намаляване загубите в државина. Трябва, обаче да се отбележи, че самият характер на обработката предопределя нейната ниска устойчивост на пране. Заедно със замърсяването в перилния разтвор отпада и част от хидрофилното покритие, поради което неговото действие се изчерпва след около 10 пранета. Използването на хидрофилни флуорсъдържащи полимери за сега е много ограничено поради високата им цена.

Върху ефективността на обработката оказват влияние няколко фактора, например: а). вид на използвания продукт. Поради липса на обективна методика за изследване много е трудно да се прецени доколко отделните продукти са повече или по-малко ефикасни, още повече, че трябва да се оцени и вида и начина на замърсяването. Все пак може да се изтъкне, че при динамично замърсяване най-добри резултати се получават с полиакрилова киселина, докато при статично по-подходящи са флуорсъдържащите хидрофилни продукти. Облеклото се замърсява най-вече от допир със замърсени предмети и пипане. С други думи замърсяването се вкарва принудително в платовете, което показва че полиакриловата киселина е по-универсално средство и нейната употреба удовлетворява в по-висока степен изискванията на потребителите. Като се прибави и далеч по-ниската ѝ цена, става ясно защо тя има най-широко приложение; б). вид на повърхността на влакната. Това влияние е очевидно. Гладките влакна се почистват по-лесно; в). състав на почистващия разтвор. При производството на перилни препарати са постигнати изключителни резултати, което в синхрон със SR-обработката дава пълна гаранция за бързо и качествено почистване на текстилните изделия; г). добавки към разтворите при провеждане на хидрофилната обработка, като присъствие на омрежители, омекотители, антистатизи и др.

Концентрацията на акриловата киселина в пропивната баня е 70-150 g/l (25% дисперсия). При висока температура може да настъпи декарбоксилиране на акриловата киселина, което трябва да се има предвид при провеждане на тер-

мичното третиране, необходимо за някои омрежващи средства.

6. Намаляване горимостта на текстилни материали

При внасяне на влакна или изделия в пламък или при нагряването им до определена температура някои от тях се възпламеняват и горят, други се стапят. Само неорганичните (азбестови, стъквени и метални) не се променят.

В зависимост от начина на горене влакната се делят на три групи:

а).опасно горящи влакна. При внасяне в пламък изгарят бързо. След отстраняване на източника продължават да горят. Тук спадат влакна от регенерирана целулоза (вискозни, медно-амонячни, ацетатни), влакна от естествена целулоза (памук, ликови влакна и др.) и някои типове полиакрилнитрилни влакна;

б).горящи влакна. Горят бавно и при изнасяне от пламъка бързо загасват.Тук спадат вълната и естествената коприна;

в).негорящи влакна. При внасяне в пламък се стапят. При някои от тях стопилката гори в силен пламък и при изнасяне от него изгасва. Към тази група се причисляват повечето от синтетичните влакна (полиамидни, полиестерни, полиолефинови, поливинилхлоридни и др.).

Горимостта на текстила зависи не само от вида на използваните влакна, но и от особеностите на преждите и сплитките, от характера на изработката и облагородяването.

Значение имат също:

- дебелина на преждата и нейното пресукване;
- състояние на повърхността на платовете;
- отнасяния на използваните спомагателни средства;
- повърхностни покрития;
- степен на развласяване и др.

По тази причина съществува следната класификация на текстилните изделия в зависимост от степента на горимост и скоростта на разпространение на пламъка:

а).пълно горящи материали. Възпламеняват се лесно при съприкосновение с пламък и изгарят бързо и пълно, дори и след отстраняване на източника на възпламеняване;

б).повърхностно горящи. Това са обикновено мъхести, развласени материали, при които повърхността изгаря по-лесно от самата тъкан;

в).средногорящи. Възпламеняват се при контакт с пламък и изгарят пълно при отстраняване на последния, но много по-бавно в сравнение с материалите от т.а);

г).ограничено горящи. Горят само при запалване и бавно изгасват при отстраняване на пламъка;

д).негорящи. Възпламеняват се само на мястото на допир с пламъка без да го разпространяват и загасват след отстраняване на пламъка; е).негорими. Не се възпламеняват и не се топят в пламък с температура 450-600°C.

Възникването на пожари, в резултат на запалване на текстилни материали, е твърде често, както в бита, така и в индустрията. Бързо горящ текстил,

особено с развласена повърхност, е причина за изгаряния на деца и възрастни хора, за пожари в транспортните средства, кина, театри и др. По тази причина в редица европейски страни съществува законодателство, ограничаващо употребата на горими материали за облекло за деца и възрастни хора, за облицовки и интериор на кораби, самолети и други публични помещения.

В последните години превантивните мерки предизвикаха разширяване на производството на текстил с намалена горимост. Огнезащитната обработка на текстила се състои в третирането му с подходящи материали, с което се възпрепятства запалването и разпространението на пламъка. Обработените по този начин текстилни материали се стапят и овъгляват, но горенето не се разпространява. В повечето случаи горенето се преустановява напълно без последващо тлеене. Трябва да се отбележи, че не е възможно да се постигне пълна негоримост, тъй като при висока температура всички влакна (растителни, животински и синтетични) се разлагат и загубват напълно механичните си показатели. По тази причина е правилно да се говори за обработка за намаляване на горимостта на текстила.

При разглеждане на основите на обработката за намаляване на горимостта се борави с три понятия:

- горене - разпространяване на пламъка на известно разстояние от контакта с източника на запалване;
- тлеене - горенето не е съпроводено с възникване на пламък, а дава само искрене. Периодът на затихване обхваща времето от отстраняване на пламъка до загасването на последната искра;
- овъгляване - определя се от площта овъглена или изгорена до пепел, вследствие на действието на източника на възпламеняване или самопроизволно догаряне.

Във зависимост от получения ефект на огнезащитната обработка:

- намалена повърхностна запалимост;
- забавяне на скоростта на горене и разпространяване на пламъка;
- намалено местно тлеене;
- предотвратяване на тлеенето;
- обработка, която отразява топлинните лъчи и др. Обработката може да бъде временна, ограничено устойчива и устойчива.

6.1. Теория на огнезащитното действие

Преди повече от 150 години Гей-Люсак изказва предположение за механизма на огнезащитното действие на минералните соли. Според него ефективно ограничаване на горенето може да се постигне със соли, които притежават висока температура на топене, поради което в пламъка на влакната образуват въздухонепроницаемо покритие и отделят газове, гасящи огъня.

Първото схващане може се използва за обясняване огнезащитното действие на редица продукти. Образоването на филм от стопена сол върху повърхността на влакната не само възпрепятства достъпа на кислород, но забавя и отделянето на горими летливи продукти, които се образуват при пиролизата на

текстила. По този начин действат боракс, амониеви фосфати и др.

Второто предположение изхожда от обстоятелството, че някои соли (главно карбонати и бикарбонати) отделят при термичното си разлагане газове, които не горят и не поддържат горенето. Последните могат да образуват около влакната инертна атмосфера, възпрепятстваща достъпа на кислород. Тези постановки не могат да се приемат за достоверни, тъй като различните соли се нанасят в сравнително малки количества, които трудно биха могли да отделят достатъчно газове или да образуват защитна обвивка за силно развитата повърхност на влакната.

По-късно способността на някои вещества да отслабват горенето се обяснява с възможността им да поглъщат голямо количество топлина, следствие на развитието на ендотермични процеси. И тази теория противоречи на факта, че ефектът се получава при не достатъчно големи количества на използваните соли.

Най-близко до реалното протичане на процеса на отслабване на горенето е химичната теория, според която отложените върху влакната вещества променят хода на термичното разлагане на влакната, в резултат на което се отделят по-малко горими газове и пари. Същността на тази теория най-добре се разбира при разглеждане на термичното разлагане на целулозата.

При нагриване, в присъствие на въздух, целулозата се разлага и се възпламенява, като образуваният пламък е вследствие на изгарянето на отделящите се газове и пари. Температурата на възпламеняване на целулозата е 390°C , като при изгарянето на 1 kg се отделят около 17 500 kJ топлина.

При разлагането по това уравнение се образуват 34% овъглен остатък, 16% горящи пари, 4,3% въглеродни оксиди. При дехидратация се получават 44,4% въглерод и 55,6% вода и никакви горими продукти. В този случай пламък не възниква, още повече че разлагането настъпва при температура по-ниска от пламната. Следователно, количеството на отделящите газове е критерий за степента на горимост на обработената или естествената целулоза. Например, при изгарянето на целулоза, обработена с кисел амониев фосфат, се отделят само 5% горящи летливи продукти. Необработената тъкан започва да изменя цвета си при 260°C и почернява при 340°C , т. е. близко до температурата на възпламеняване. Материалите, обработени с огнезащитни състави, започват да променят цвета си много по-рано, понякога дори при 120°C , тъмнеят по-бързо при температура значително по-ниска от температурата на възпламеняване. Това показва, че термичната деструкция на целулозата, в този случай, протича по друга схема, количеството на летливите продукти намалява и отделянето им настъпва при по-ниска температура. И ако все пак има достъп на кислород запалване няма, защото температурата на тази смес е по-ниска от пламната. В обикновените тъкани овъглената целулоза се окислява до въглероден диоксид и освобождава около 390-400 J/kg, докато при обработените тъкани окислението води до получаването на въглероден оксид и отделената топлина от 100-110 J/kg не е достатъчна да поддържа окислителния процес и тлеенето прекъсва.

6.2. Методи за получаване на текстил с намалена горимост

Огнезащитната обработка на целулозни и други материали се извършва предимно на платове. Съответните огнезащитни композиции се нанасят главно като разтвори с помощта на фулар. Необходимо е да се осигури равномерното проникване на разтвора в цялата маса на материала, поради което често се налага двукратно фулардиране. След пропиването следва сушене и евентуално термична обработка. Сушенето е деликатен процес, поради чувствителността на някои продукти и трябва да се проведе при 80-100°C на сушилни, работещи с горещ въздух. Термичната обработка е необходима само при продукти, които се свързват с материала или образуват неразтворим полимер.

Неустойчива обработка с разтворими соли. Тази обработка защитава текстила от горене само до първото пране. Използват се амониеви соли, алуминиев хлорид, борна и фосфорна киселина, фосфати, метални оксиди и др. Този метод е прост за изпълнение и евтин. Използва се за третиране на текстил за облицовки.

Ограничено устойчива обработка с неразтворими соли. Извършва се с неразтворими соли, които се утаяват върху платовете чрез обменно разлагане или хидролиза на разтворимите соли. Първите продукти, използвани за целта, са били калаени соли. В последно време значение имат алуминиевите и най-вече волфрамовите соли, които при действието на киселини или дори при престояване на въздуха под действието на въздушната влага и въглеродния диоксид, преминават в съответните неразтворими хидроокиси.

Използването на неразтворими соли има съществено преимущество по отношение устойчивостта на пране, но полученият ефект не осигурява премахването на тлеенето след отстраняването на пламъка.

Хлорирани въглеродороди. Известно е, че ако при горенето се отделя хлор или хлороводород настъпва потискане на пламъка и изчезване на тлеенето. Ефектът се дължи на възпрепятстване на свободния достъп на кислород и най-вече на отделеният хлороводород, който поддържа термичното разлагане на целулозата без горене. Оттук следва, че колкото по-висока е степента на хлориране на въглеродородите, толкова по-добър ще е огнезащитният ефект. Най-пригодни са хлорирани парафини със съдържание на хлор около 70%. В практиката се използват комбинации от хлорирани парафини и метални оксиди, например 100 части хлориран нафталин и 10-60 части антимонов оксид. За подобряване на устойчивостта се препоръчва употребата на предкондензати.

Устойчива обработка с фосфорорганични съединения. Тези продукти осигуряват много добър и напълно устойчив ефект на намалена горимост. Използват се няколко вида продукти.

Производните на алилфосфата са много ефикасни. Значение за практиката имат, например диалилхлорметанфосфат и особено бромсъдържащите продукти от типа на 2, 3-дибромпропилфосфат. От производните на фосфор-нитрилхлорида (PNCI₂) много добри резултати се получават с 2, 3 – дибромпропилфосфиннитрил.

В последните години голямо приложение имат производните на четвъртични фосфониеви соли, и особено съединението тетрахидрокси-метилфосфо-

ниев хлорид, означавано накратко с ТХФХ. На практика това съединение се прилага чрез фулардиране от разтвор, съдържащ 160 g/l ТХФХ, 100 g/l триметилолмеламин, 100 g/l карбамид и 30 g/l триетаноламин. След сушенето следва термична обработка при 145°C.

Изброените защитни средства не са в състояние да осигурят достатъчно добра защита на изделия, изработени от синтетични влакна. Прилагането им води до пожълтяване и втвърдяване на платовете, а полученният ефект е недостатъчно висок и устойчив. По тази причина в последно време се произвеждат полиестерни влакна, които съдържат вещества способни да намалят горимостта на полимера, изграждащ влакното. Тези вещества, наречени антипирени се включват в молекулата на полимера. Например, в полупромишлен мащаб са произведени полиестерни влакна, които съдържат до 3,5% свързан бром. Последният влиза в макромолекулата на полиетилентерефталата чрез съмомера 1,4-бис (хидрокси-етокси)-тетрабромбензол. Произвеждат се и полиестерни влакна с намалена горимост, което се постига с въвеждането в полимера, преди формуването, на полифенилсулфон-бис (4-фенил)-фосфонат. Тази добавка се съдържа в известните японски влакна Хаим.

7. Защита на вълната от молци

Най-разпространеният вредител на вълната е т.нар. дрешен молец, личинките на който се хранят с кератина на вълната. Молците нанасят съществени щети на облеклото, на вълнени подови покрития и технически изделия. Борбата с молците се води по различни начини. При съхраняване в складови помещения се прилагат методи на обеззаразяване, съгласно санитарните предписания. При готови изделия най-целесъобразно е нанасянето на водоразтворими продукти, които имат сродство към кератина и трайно се фиксират към него.

Продуктите, които се използват трябва да изпълнят няколко условия:

- а). да предпазват вълната от разрушаване от личинките на молците и други вредители;
- б). да не изменят външния вид и опипа на материала;
- в). да не миришат;
- г). да нямат кожно-обривно действие и каквото и да е друго въздействие върху човека;
- д). да осигуряват ефект устойчив на пране, изструпване и атмосферни влияния.

В момента се използват няколко вида вещества, които могат да се разделят на следните групи:

а). репеленти. Това са вещества, които отпъждат личинките и пеперудите на молците. Тези вещества обикновено не са отровни, но притежават определена миризма или отделяните от тях пари отстраняват вредителя без да му нанесат вреда. Този начин на пасивна защита се използва главно в домакинствата, но някои препарати имат известно значение и за запазване на складови помещения;

б). хранителни отрови. Съединенията от тази група действат на храносмилателната система на личинките. Продуктите от тази група осигуряват

много добра и напълно устойчива защита. Общото в тези съединения е това, че са хлорирани ароматни сулфокиселини, които притежават сродство към вълната и се извличат от кисели разтвори, което значи че могат да се прилагат съвместно с киселите багрила.

в).дихателни отрови. Това са главно газове, които поразяват дихателните пътища на личинките. Използват се за дезинфекция на складови помещения. Например: хексахлоретан, р-дихлорбензол, етиленоксид и др.;

г).контактни отрови. Унищожават личинките при контакт с тях.

ЛИТЕРАТУРА

1. БДС ISO 6938. ТЕКСТИЛ. ЕСТЕСТВЕНИ ВЛАКНА. Основни наименования и определения.
2. БДС ISO 2076. ТЕКСТИЛ. ХИМИЧНИ ВЛАКНА. Общи наименования.
3. Виккерстафф, Т. физическая химия крашения. М., Государственное научнотехническое издательство министерства легкой промышленности СССР. 1956.
4. Химические добавки к полимерам. Справочник. М., Химия, 1973.
5. Павлова, С., А. Цепова. Процеси и машини в багрилното и печатното производство. С., Техника,
6. Димов, К. Химия и технология на химичните текстилни влакна. С., Техника, 1960.
7. Енчев, С., В. Ганчев. Химична технология на текстилните материали. С., Техника, 1979.
8. Забашта, В. Н. Основы интенсификации крашения полиэфирных волокон. Л., Издательство Ленинградского Университета, 1981.
9. Кънчев, Е. Д. и др. Ръководство за лабораторни упражнения по Подготовка, багрене, печатане и специално облагородяване. 1982.
10. Кънчев, Е. Д. Намаляване мачкаемостта на текстилни изделия. С., Техника, 1983.
11. Кънчев, Е. Д., А. Арсов. Текстилна химия. С., Техника, 1978.
12. Мельников, Б. Н. и др. физикохимические основы процессов отделочного производства. М., Легкая и пищевая промышленность, 1982.
13. Милкова, А. и др. Текстилно облагородяване. С., Техника, 1985.
14. Панайотов, И., Ст. Факиров. Химия и физика на полимерите. С., Наука и изкуство, 1988.
15. Парлапански, М. физикохимия и колоидна химия. С., МГУ, 1992.
16. Роговин, З. А. Химия целлюлозы. М., Издательство ХИМИЯ, 1972.
17. Соколова, Е., С. Райчева. физикохимия. С., Техника, 1983.
18. Соколова, Н. М. и др. Химическая технология волокнистых материалов. М., Московский текстильный институт, 1976.
19. Топалов, К., И. Хардалов. Техника и технология на текстилното багрене и печатане. С., Техника, 1978.
20. Тотоманов, Д. физикохимия и колоидна химия. С., Техника, 1975
21. Хардалов, И., Е. Д. Кънчев. Технология на печатането и специалното облагородяване. С., Висш Химикотехнологически институт, 1983.
22. Кънчев, Е., Г. Бояджийски, Химична технология на текстилните материали, УИ Васил Априлов, Габрово, 2002.