

Szintetikus szálak és színezékek

Tárgyszavak: műszálak; poliészter; poliamid; színezék; pigment; diszperz festék; felfedezés; tudománytörténet; korai gyártók; festékgyártás.

A szintetikus szálak és színezékek felfedezésének története

*Az 1930-as évek és 1953 között a vegyészmérnökök két kontinensen, teljesen különálló programokban dolgozva, két olyan terméket fejlesztettek ki, amelyek egymás nélkül soha nem terjedhettek volna el az iparban és a hétköznapi életben: ezek a szintetikus polimerszálak és a diszperz festékek. Az első szintetikus szálakat a polimerkémia úttörője, W. H. Carothers hozta létre. A poliészterszálakat Carothers eredményei alapján, később **fejlesztették ki**. Mára a poliészterszálak és a diszperz festékek egymás nélkül elképzelhetetlenek, ezért érdemes felidézni, hogyan találkozott ez a két technológia.*

*Számos festék és pigment szerencsés véletlennek köszönheti létrejöttét. Jó példa erre a ftalocianinok felfedezése a **Scottish Dye** cégnél. A ftalamid festékalapanyag gyártása során az egyik autokláv zománcborítása megrepedt, ezért az acél érintkezésbe és reakcióba lépett az autoklávban lévő anyagokkal. Az így létrejött vegyületről bebizonyosodott, hogy az egy addig ismeretlen kromofor anyag. A vasat rézzel helyettesítve létrehozták a réz-ftalocianint, amely a legelterjedtebb türkizkék pigmentté vált a ruhaiparban. A ma használt vízbázisú festékeket is ennek alapján fejlesztették ki.*

*„Kedves kolléga, hagyjon fel a makromolekulák utáni kutatással ... makromolekulák nem léteznek.” Ez az idézet egy levélből származik, amelyet Staudinger a freiburgi műszaki egyetem kémiai tanszékén tartott székfoglaló előadása után kapott, 1925-ben. Staudinger definiálta a makromolekula fogalmát 1924-ben, heves tudományos vitákat gerjesztve ezzel. Ezt megelőzően a nagyméretű struktúrák létrejöttét a micellaszerkezettel magyarázták. A kolloidkémikusok foggal-körömmel ragaszkodtak ehhez az elmélethez, amelyet elsősorban a cellulózon, zselatinokon és keményítőn végzett vizsgálataikkal támasztottak alá. *Nem utolsósorban emiatt Staudinger csak sokkal később, 72 éves korában vehette át a kémiai Nobel-díjat.**

A pamut (ezen keresztül a cellulóz) és a gyapjú szerkezetét az 1920-as évek elején sikerült mélyebben feltárni. Ezt követően, az évtized második felé-

ben Carothers úttörő munkája vezetett a modern szintetikus polimerek kifejlesztéséhez. Általában *Berzelius*nak tulajdonítják a „polimer” kifejezés bevezetését, amelyet ő az azonos képletű, de eltérő molekulatömegű vegyületek jelölésére alkalmazott. A polimerizációról legelőször Carothers 1932-ben publikált, forradalmi jelentőségű cikkében olvashatunk. Carothers itt írt először a polimerizáció alapjairól, a lineáris és nem lineáris polimerekről, az addíciós és a kondenzációs reakciókról.

A **DuPont**-nál az 1930-as évek elején kutatási programot indítottak a szintetikus gumi kifejlesztésére, ez azonban nem járt sikerrel. *A cég kutatási igazgatója azt javasolta, hogy állítsanak fel egy olyan kutatócsoportot, amely gazdasági és pénzügyi kötöttségek nélkül, teljes figyelmét a kutatómunkának szentelve dolgozhat.* A csoport élére meghívták a Harvard egyetem elismert akadémikusát, Wallace Hume Carothers-t. A kutatók több mint 80 cikket publikáltak, és megteremtették a poliamidok, poliészterek, valamint a vinil- és diénbázisú polimerek kifejlesztésének alapjait. Sikerült felderíteniük és leírniuk a polimerizáció mechanizmusát.

Carothers alig tett említést az új anyagok szálgyártásra való alkalmazhatóságáról, azonban leírt egy érdekes megjegyzést: „A szálgyártáshoz kedvező anyagjellemzők közül a legfontosabb a nagy molekulatömeg, a lineáris szerkezet és bizonyos fokú kristályosság vagy a molekulák szabályos elrendeződése”.

A Carothers csoportja által előállított első polimerek túlnyomórészt poliészterek voltak, 800-5000 közötti molekulatömeggel. Ezt követően a „szuperpoliészter” kifejlesztését tekintették a legfontosabb feladatnak. Először 5000 feletti molekulatömegű polimereket szintetizáltak egy *Washburn*-féle berendezésből továbbfejlesztett molekuláris lepárlókészülék segítségével. A monomert 12 napig, 200 °C-os hőmérsékleten kezelték a lepárlókészülékben, így sikerült 12 000-nél is nagyobb molekulatömegű polimert előállítani. Ugyanakkor úgy gondolták, hogy a szuperpoliészter könnyű oldhatóságánál és alacsony olvadáspontjánál fogva nem alkalmas szálgyártásra, ezért figyelmük a poliamid felé fordult. Először olyan aminosavakból szintetizálták a poliamidot, mint például az amino-kapronsav. Carothers a mesterséges szálak előállítására két technológiát tartott alkalmasnak: az oldatos szálgyártást és a ma centrifugális ömledékfűvasként (melt spinning) ismert eljárást.

Az angol *J. R. Whinfield*, a manchesteri **Calico Printers Association** (C.P.A.) kémikusa, a viszkóz kifejlesztésében is részt vevő *C. F. Cross* tanítványa élénk figyelemmel kísérte Carothers munkáját. A C.P.A. tudta nélkül, *James Dickinson*-nal alaposabb vizsgálatnak vetette alá a DuPont által elvetett poliésztert. Felfedezték, hogy a poliészter előállítása során használt alifás komponensek alacsony kötési merevsége okolható a poliészter alacsony olvadási hőmérsékletéért és molekulaszervezetének rendezetlenségéért. Annak az elméletnek a tudatában, hogy a molekulák szimmetriája alapvető szerepet játszik a kristályosság kialakulásában, merev és gyűrűs vegyületek keverésé-

vel igyekeztek újfajta poliésztert előállítani. Az erre a célra kiválasztott dikarboxilsavak között *orto*-(1,2), *izo*-(1,3) és *para*-(1,4)ftálsav izomereket is kipróbáltak. Az *orto*-ftálsavból és glikolból előállított poliészterek teljesen amorfak voltak. Ezért logikusnak tűnt, hogy szimmetrikus *para*-ftálsavval rendezettebb szerkezetű, kristályos poliésztert lehet előállítani. A kísérletek igazolták ezt az elgondolást: magas (264 °C) olvadáspontú anyagot sikerült készíteni, amelyből hidegen nyújtva nagy szilárdságú szálát sikerült húzni.

Noha az etilénglikol nagy mennyiségben hozzáférhető volt, a *para*-ftálsavat csak laboratóriumi méretekben, kis mennyiségben lehetett előállítani. Ennek nagyüzemi méretekre való kiterjesztése volt az első megoldandó feladat. Az eljárás a *para*-xilol salétromsavval való oxidálásán alapult. Az ipar csak 1,3- és 1,4-ftálsav keverékét volt képes előállítani. Ezt a problémát dimetil-tereftalát alkalmazásával oldották meg.

1941-ben a háború végéig titkosították a felfedezést. *Az új polimert kristályos szuperpoliészterként jegyezték be. A brit szabadalmi jogokat az I.C.I. cég vásárolta meg. A tengerentúli jogok a DuPont tulajdonába kerültek. A gyártás az Atlanti-óceán mindkét partján az 1950-es évek elején indult be. Az amerikaiak dolgát megkönnyítette, hogy náluk már rendelkezésre állt a poliamidszálakhoz kifejlesztett centrifugális ömledékfűvás, míg Nagy-Britanniában teljesen új gyártósort kellett kiépíteni. A DuPont a Dacron márkanevet adta az új szálaknak.*

Már kezdettől fogva problémát jelentett a poliészterszálak festése. A Leeds-i egyetemen az a vélemény alakult ki, hogy a szál nem lesz sikeres a piacon, mivel semmilyen festéket nem tűr meg, gyakorlatilag nem színezhető.

Míg a kémikusok a makromolekulák titkait fedték fel (1922–32), Nagy-Britanniában a festékek új generációjának, a diszperz festékeknek a kifejlesztésén dolgoztak.

Az 1900-as évek elején *Camille és Henri Drefus* Svájcban létrehozta a **Cellonit** nevű vállalatot tűzálló celluloid gyártására, amely akkor fontos alapanyaga volt a repülőgépgyártásnak. A repülőgépek fa- vagy csővázát vászonnal borították, ez a celluloidos kezelés hatására összezsugorodott, feszessé és légzáróvá vált. A brit kormány kérésére a derbyshire-i Spondonban is létesítettek egy üzemet „celluloidlakk” gyártására, a Királyi Légierő számára. Az új vállalat neve **British Celanese & Chemical Manufacturing Co.** lett. Az I. világháború után azonban a termék iránti kereslet szinte teljesen megszűnt. Henri Drefus új alternatívákat kezdett keresni, és komoly lehetőséget látott az „acetátlakkból” történő szálgyártásban. Az ötletet a viszkóz műselyem sikere adta. Drefusék másodlagos acetátból előállított első szála a *Celanese* márkanevet kapta, míg a cég neve **British Celanese**-re változott. Sajnos az akkor rendelkezésre álló festékek egyike sem volt alkalmas a cellulóz-acetát szálak színezésére. Drefus kémikusokat szerződtetett a szükséges új színezési eljárás kifejlesztésére. A finom szuszpenziók ilyen jellegű felhasználása nem volt egészen új keletű, hiszen a gyapjú és pamut színezésére használt alizarin is

ilyen rendszernek tekinthető. Ennek ellenére az új diszperz festékek kifejlesztése majdnem olyan hosszadalmas és nehézkes folyamatnak bizonyult, mint az első óriásmolekulák előállítása. Nem kis részben ez a kutatás is hozzájárult egy új brit vállalat létrehozásához, amelynek fő szerepe az 1915-ben alapított német óriásvállalat, az Interessengemeinschaft (**I.G. Farben**) ellensúlyozása volt. Az új cég neve 1915-től **British Dyes**, 1918-tól **British Dyestuff Corp.** (B.D.C.), végül 1926-tól **I.C.I.** volt. Ebben az időben a festékgyártók között éles konkurenciaharc dúlt, ami az újonnan kifejlesztett diszperz festékek szabadalmaztatásának időpontjainak közelségén keresztül is jól érzékelhető: British Dyestuff Corp.: 1922, British Celanese Ltd.: 1923, Scottish Dyes Ltd.: 1923, A. J. Hall, Silver Springs Dyeing and Bleaching és a British Alizarine Co. Ltd.: 1924. A British Dyestuff Corp. által gyártott *Ionamine* márkanevű festéket joggal tekintik a mai diszperz festékek elődjének.

Igazán nagy minőségi ugrás akkor következett be, amikor a Yorkshire Dyeware 1937-ben bevezette a porlasztásos szárítást. Ez meggyorsította és leegyszerűsítette a festékpорок gyártását. Ma ezt a technológiát világszerte alkalmazzák.

A brit festékipari szövetség (**The Society of Dyers and Colourists**, SDC) 1953-ban vezette be hivatalosan a diszperz festék fogalmát és a *Colour Index*-ben már külön kategóriaként szerepeltek ezek a festékek. A diszperz festékek működési mechanizmusának részletei sokáig homályban maradtak, ezen a területen *Bird* és *Harris* végzett úttörő jellegű munkát az 1950-es években.

1953-ban dobta piacra a DuPont a Dacron és az I.C.I. a Terylene márkanevű poliészterszálát. A tiszta ftálsav előállításának nehézségei miatt sokáig átészterezést követő polikondenzációval állították elő a poliészterszálak alapanyagát. Az 1960-as években az **Amoco** cég megkezdte a tiszta tereftálsav gyártását, ami megnyitotta az utat a poliészter széles körű felhasználása előtt (fényképfilmek, üdítőspalackok stb.), a poliészterszálak termelése pedig minden más szintetikus szálát megelőzve megközelítette a pamutét.

Az új szálak festési nehézségein csak a magas hőmérsékletű szövetfestési technika bevezetése után lettek teljesen úrrá. A magas hőmérsékletű eljárás jelentősen leegyszerűsíti a poliészterszövetek festését. A poliészterszálak tömeges elterjedése ebben az időben a diszperz festékek gyártásának növekedését is maga után vonta.

Színezékgyártás

A textilipari festékek gyártásáról kevés adat található a szakirodalomban. A következőkben néhány festéktípus gyártási technológiájának vázlatos leírása olvasható. Elsősorban nem az összetevő vegyi anyagok előállítását szeretnénk bemutatni, hanem azt, hogy miképpen állítják elő a már rendelkezésre álló alapanyagokból a felhasználásra kész pigmentet vagy festéket.

Számos festék alapanyagának előállítását több lépcsőben végzik. Az egymást követő műveletek száma elérheti a hetet, teljes időtartamuk pedig a fél évet. A termék általában oldat vagy présfogácsa. Oldható porok esetében a kémiai szintézis eredményeként kapott anyag kicsapás után iszap formájában áll rendelkezésre, amelyet elsőként ki kell szűrni. Erre a célra szűrőprést, Nutsch szűrőt, vákuumszűrőt vagy Niagara szűrőt használnak. A legelterjedtebb ezek közül a szűrőprés, amely a folyadék nagy részét eltávolítja az iszaptól, és a maradékot ún. présfogácsákba tömöríti. Ezek állaga leginkább a krémsajtra emlékeztet. A fogácsákat ezután légszárítóval vagy szárítódobban szárítják. Porlasztásos szárításakor közvetlenül az iszapot szárítják. A porlasztásos szárítóba oldat formájában kell bevezetni az anyagot, amelyet fúvókákkal egy függőleges tartályba porlasztanak. A tartályban áramló forró levegő kiszárítja a port, és ez a tartály aljára hullik. A megszáritott fogácsákat porrá őrlik; a porlasztásos szárítóból nyert port természetesen már nem kell megőrölni. Az így kapott port szalagos, kúpos vagy V alakú mixerekben keverik és finomítják. Ennek során különböző adalékokat kevernek a porhoz, mint például glaubersó, konyhasó, kukoricadextrin, karbamid, cukor. Az oldható festékekhez stabilizátorokat és/vagy antioxidánsokat is adagolnak.

A nem oldható porok – diszperz festékek, pigmentek – alapvetően ugyanazokon a műveleteken mennek keresztül, mint az oldható porok. A szemcsék méretének beállítása azonban sajátos módon, savfürdőben történik. Ennek során a présfogácsákat tömény kénsavban oldják fel, majd jeges vízben kicsapva rendkívül finom szemcséket nyernek. Ezt követi a végső őrlés, amelyhez Drais Perl őrlőgépet, Red Devil homokmalmot, Loedige keverőt vagy Busco keverőt használnak.

A Drais Perl őrlőgép függőleges vagy vízszintes kamra, benne egy forgó lapátokat hordozó tengellyel. A kamrát homokkal vagy üvegyöngyökkel töltik meg. Ebben a nagyobb viszkozitású iszapok szemcseméretét szokták finomítani. Az üvegyöngyökhöz hozzákeverik az iszapot, majd az egészet hosszú időn keresztül keverik. Az elérhető szemcseméret az üvegyöngyök méretétől, valamint az üvegyöngy és az iszap arányától függ. A művelet végén a terméket olyan szűrőn keresztül vezetik el, amely csak a festékszempcséket engedi át, az üvegyöngyöt nem. A szétválasztás másik eszköze egy két sima felületű, forgó korongból álló szerkezet, ahol a korongok közötti rés mérete a szemcsék és az üvegyöngyök átmérője közé esik. A keveréket a korongok között átvezetve az iszap átjut, de az üvegyöngyök visszamaradnak. Sok esetben csak többlépcsős darálással lehet elérni a megfelelő szemcseméretet, hiszen egyes esetekben 1 µm-nél kisebb pigmentekre van szükség. A homokmalom a Drais Perl-hez hasonlóan működik, azzal a különbséggel, hogy üvegyöngy helyett speciális, egyforma szemcseméretű kvarchomok (ún. ottawai homok) van benne.

A *Loedige* és a *Busco keverő* leginkább egy dagasztóhoz hasonlít. Nagyon nagy viszkozitású, sűrű iszapot tesznek bele, a szemcsék finomítása pedig az egymás között kialakuló súrlódás révén megy végbe.

A *golyós és kavicsos malmok* hatalmas vízszintes hengerek, amelyekben egy központi tengely helyezkedik el. Többnyire a közepéig (azaz a tengelyig) töltik fel a hengert folyami kaviccsal vagy 20 mm hosszú, 12 mm átmérőjű kerámiahengerekkel. Az iszap betöltése után megforgatják a hengert, aminek következtében a töltet a betonkeverőben lévő betonhoz hasonlóan zuhogó, folyton visszahulló mozgást végez. Fontos tényező a töltet összetevőinek az aránya, mert ha túl sok iszap kerül a hengerbe, nem jön létre a „zuhogó” mozgás, ezért nincs megfelelő őrlő hatás. Egyes malmok kapacitása eléri a 10 tonnát. A golyós és kavicsos malmok szakaszos működésű berendezések, míg az előbb felsorolt eljárások (*Busco keverők*, *Drais Perl* stb.) folyamatos működésűek.

A fenti módszerekkel előállított termékek folyadék, azaz szuszpenzió formájában vagy porlasztásos szárítás után por formájában is értékesíthetők. A nem oldható porok finomítása során általában adalékanyagokat is használnak, mint például: hígítók, habzástgátlók, stabilizátorok, az árnyalatot meghatározó színezőanyagok stb.

Az „*oldható folyékony festékek*”-et, azaz oldatokat úgy állítják elő, hogy az oldható porból előállított présogácsákat újra feloldják.

A „*nem oldható folyékony festékek*” (azaz nem oldódó port tartalmazó szuszpenzió) formájában piacra kerülő színezékek előállítása megegyezik a nem oldható porokéval, azzal a különbséggel, hogy a szárítás kimarad a technológiai folyamatból. Az ilyen szuszpenziókban különösen fontos a szemcseméret eloszlása és átlaga. A festék tapadóképesége és tartóssága elsősorban a szemcsék méretétől függ. Ezt többnyire az ún. korongcentrifuga segítségével ellenőrzik, amely nagyság szerint frakcionálja a szemcséket, lehetővé téve az átlagos átmérő és az eloszlás meghatározását. Ezeket a festékeket is gyakran adalékolják például habzástgátlókkal, stabilizátorokkal, színezőanyagokkal.

Minden festékhez meghatározott *kiegészítő színezőanyagok* állnak rendelkezésre. *Ezekkel lehet beállítani a kívánt árnyalatot.* Többnyire vörös, zöld, kék, sárga és világos adalékokat használnak. Mivel ezek az anyagok befolyásolják a festék fizikai és kémiai jellemzőit, csak korlátozott mennyiségben, általában 1%-os, kivételes esetekben 3%-os arányban lehet a festékhez keverni őket.

Deák Tamás

Alexander, E.: Synthetic fiber dyeing – A tale of two stories. = AATCC Review, 4. k. 11. sz. 2004. p. 17–20.

Ricard, L.: A compilation of finishing techniques to produce powder and liquid dyes. = AATCC Review, 4. k. 11. sz. 2004. p. 14–16.