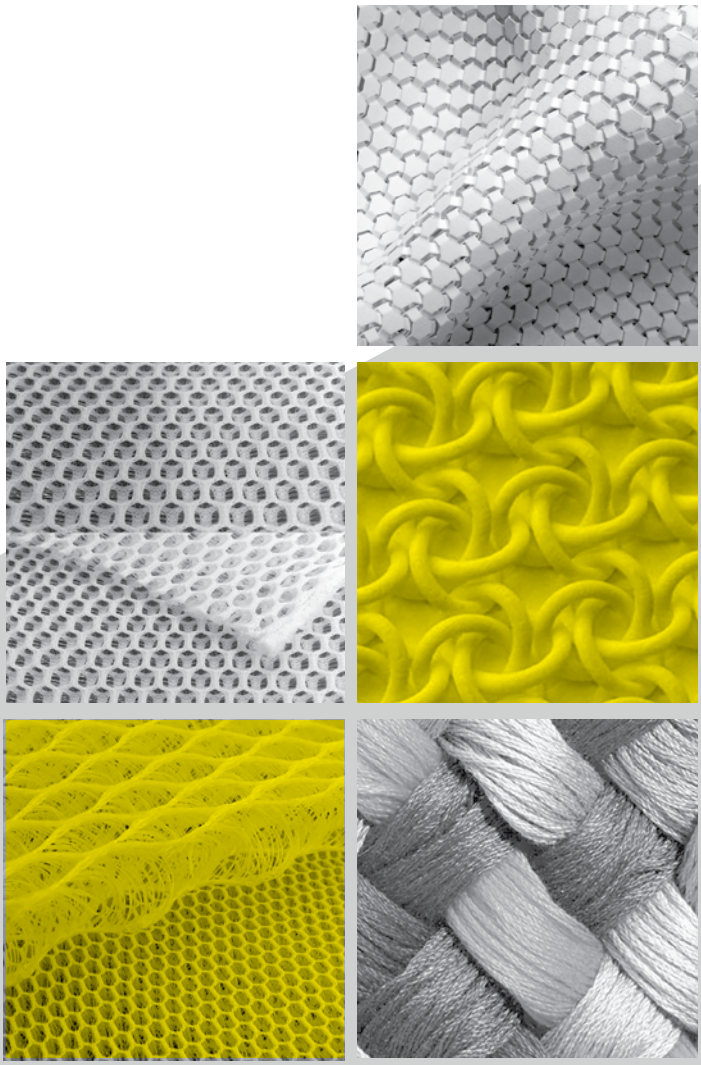
ТЕКСТИЛ И ОБЛЕКЛО

3
2020
година
LXXII
от 1949 г.

TEXTILE AND GARMENT MAGAZINE

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



ISSN 1310-912X (Print)
ISSN 2603-302X (Online)
www.bgtextilepublisher.org

STEMMA13857

ТЕКСТИЛ И ОБЛЕКЛО

НТС по текстил, облекло и кожи

www.tok.fnts.bg

БРОЙ 3/2020

СЪДЪРЖАНИЕ

УДК

678 ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО. ОБЩИ ПОНЯТИЯ ЗА ПОЛИМЕРИТЕ И МЕТОДИ НА СИНТЕЗ.
Дарина Желева 75

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

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

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

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

Банкова сметка:
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИ СЪЮЗ ПО ТЕКСТИЛ, ОБЛЕКЛО И КОЖИ
ИН по ДДС: BG 121111930
Сметка IBAN: BG43 UNCR 9660 1010 6722 00

Печат и предпечат:
АГЕНЦИЯ КОМПАС ООД

РЕДАКЦИОННА КОЛЕГИЯ

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

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

ЧУЖДЕСТРАНЕН НАУЧЕН КОМИТЕТ

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

ИНФОРМАЦИЯ ЗА АВТОРИТЕ

ПРАВИЛА ЗА ДЕПОЗИРАНЕ И ПУБЛИКУВАНЕ НА СТАТИИ

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

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

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

Общ стил и оформление

Обемът на доклада не трябва да надхвърля 12 стандартни страници (А4) в една колона (страница от 3600 знака), вкл. Таблици и фигури. Форматът е MS Office Word (normal layout). Рецензентите си запазват правото да съкратят статията, ако е необходимо, както и да променят заглавията.

Заглавието на доклада не трябва да надхвърля 120 знака.

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

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

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

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

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

Бележките под линия *трябва да се избягват.*

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

ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО ОБЩИ ПОНЯТИЯ ЗА ПОЛИМЕРИТЕ И МЕТОДИ НА СИНТЕЗ

doi: 10.53230/tgm.1310-912X.2020.0003.01

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

РЕЗЮМЕ

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

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

POLYMERS IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION GENERAL CONCEPTS ABOUT POLYMERS AND METHODS OF SYNTHESIS

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

ABSTRACT

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

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

Въведение

Обработката на кожи и текстил и изработката на изделия от тях датират още от най-дълбока древност. Производство на текстилни изделия е имало няколко хилядолетия пр.н.е., като обработката на естествени влакна е било ръчна операция, в малки обеми и за задоволяване предимно на собствени потребности. Почти непроменени до днес остават техниките на сплитане на нишките, повечето от които (лито, кепър) са били създадени още в древността. Мащабът на производството на текстил бива силно повлиян от настъпилата в края на 18 и началото на 19 век индустриална революция и с внедряването на машинните технологии. През втората половина на 18 век в Англия се появяват текстилните манифактури, от които след появата на предачната машина (1768 г.) и предачния стан (1786 г.) израстват и първите текстилни фабрики. Текстил може да се произвежда от много и различни материали. В миналото, текстилът е бил произвеждан само от естествени влакна, а след индустриализацията в производството навлизат синтетичните химически влакна.

Производството на текстил е един от отраслите на леката промишленост и текстилните стоки са едновременно краен продукт за потребление и материали за други промишлености (напр. шивашка, обувна). Често текстилните изделия също биват наричани текстил. Текстилните изделия обхващат:

- Текстилни влакна (основният материал, от който се изработват всички видове текстилни изделия. Те биват естествени: от растителен и животински произход; минерални; изкуствени и синтетични влакна);

- Прежди (безкрайно дълги нишки, получени чрез пресукване на къси естествени и/или синтетични влакна);

- Тъкани (образувани чрез преплитане на две системи нишки: основа и вътък, лежащи в една равнина и разположени една спряма друга под прав ъгъл. Те биват вълнени, памучни, ленени, конопени, копринени, от изкуствени или синтетични влакна и смесени тъкани);

- Нетъкан текстил (не се получа чрез тъкане или плетене, а по други методи: механични - иглонабивен; физико-механични; химични);

- Готово облекло (конфекция, трикотаж, бельо);

- Защитни текстилни изделия (спортно, работно облекло);

- Килими;

- Пасмантерия;

- Изделия от изкуствена кожа (якета, обувки);

- Технически текстил (отличава се със специфични свойства: огнеустойчивост; ниска топлопроводност; висока термо-, химическа- и радиационна устойчивост. Включва различни изделия: филтри, брезенти и покрития, чадъри, щори, работно облекло, противопожарни маркучи, термоизолации и др.);

- Медицински текстил (използва се предимно нетъкан текстил за медицински и хирургически изделия: марли, компреси, конци и др.);

- Интелигентен текстил или т.нар "смарт" текстил (използват се нишки с проводими свойства, т.е. с разработени интелигентни устройства с вградени компоненти. Намират приложение в медицината, авиацията, транспорта);

- Полимерни биоматериали на основата на естествени и синтетични полимери с приложение в медицината и козметиката - модифициране на текстилни материали, оползотворяване, получаване и обработка на продукти на колагенова и кератинова основа и други природни полимери.

Материалите в медицината се използват предимно под формата на импланти, в тъканното инженерство, като превръзки, конци, препарати, носители на лекарствени субстанции, а в козметиката - бои, кремове и др.).

Влакната, които се използват в текстилната промишленост се класифицират в две големи групи: **естествени** и **химични**.

I. Естествените влакна се разделят на:

1. Растителни (целулозни) - памук, лен, коноп и др.;

2. Животински (протеинови) - вълна, коприна;

3. Неорганични (азбестови).

II. Химичните влакна се разделят на:

1. Органични:

- Изкуствени (химически модифицирани естествени влакна) - вискозни, медноамонячни, казеинови;

- Синтетични, които се разделят на:

Карбоверижни (главната верига е изградена само от въглеродни атоми) - полиетиленови (PE); полипропиленови (PP); поливинил-хлоридни (PVC); поливинилалкохолни (PVA); полиакрилнитрилни (PAN); полиакриламидни (PAAM) и др.;

Хетероверижни (главната верига съдържа и хетероатом -N, -O, -S) - полиуретанови (PU); полиестерни (PE_s); полиамидни (PA);

2. Неорганични (стъклени, метални).

В годините непрекъснато нараства потреблението от текстилни изделия, като делът на синтетичните влакна драстично нараства, т.е. за последните години 56% е производството на синтетични влакна, 36% е на естествените влакна (памук, вълна, естествена коприна) и 8% на други естествени влакна. Естествените влакна се използват предимно за производство на облекла, трикотаж, бельо, поради добрите санитарно-хигиенни свойства. Вълната освен за облекло, се използва и за подплати на дрехи, обувки. Вискозата служи като заместител на памука. Влакната (Lyocell) са най-новият клас влакна от регенирирана целулоза. Ацетатната коприна намира приложение основно за подплати на дрехи. От карбоверижните полимери полиакрилнитрилните (PAN) влакна се използват самостоятелно или в смес за производство на горно облекло, филтри, мебелни тъкани, технически текстил. Полиакриламидни влакна (PAM) се използват за облекло, технически текстил. Полиетиленови (PE); полипропиленови (PP) и поливинилхлоридни (PVC) влакна се използват за защитни, спортни облекла, филтри, а поливинилалкохолни (PVA) влакна - много често като заместител на памучните тъкани, за конци и др. От хетероверижните полимери полиестерите (PE_s) в самостоятелен вид или в смеси с естествени влакна се използват за производство на дрехи, работно облекло, технически текстил (ленти, ремъци, маркучи). Полиамидите (PA) намират приложение за горно и долно облекло, чорапи, докато арамидните влакна (Kevlar), които са ароматни полиамиди, се използват за армиране на автомобилни гуми, също и за работно облекло, защитни покрития. Полиуретаните (PU) или т.нар. еластани, се използват за еластични тъкани и трикотаж, спортни облекла, чорапи, бански и др.

Археологически данни показват, че човекът е започнал да изготвя подобие на обувни изделия още преди 20-30 хиляди години. Има сведения, че по нашите земи още траките са имали производство на обувки главно като средство за защита на стъпалото от външни въздействия, а по-късно и като отличителен белег за социалното положение на хората в обществото.

Естествената животинска кожа е основната суровина за кожаро-кожухарското, обувното и галантерийното производство.

Естествената кожа претърпява сложна физико-химична преработка и се превръща в ценната обработена естествена кожа, основен материал за горната част на обувката (саята).

Обувката, станала абсолютна необходимост за живота на всеки съвременен човек, представлява една сложна комбинация от голям брой функционално свързани детайли. Те се свързват по начин, който в най-голяма степен осигурява защитните функции на обувката, нейната дълготрайност, удобство на стъпалото при носене и отговаря на изискванията за художествена композиция.

По отношение на изискванията, които се поставят към материалите за ходилната част на обувката: устойчивост на изтриване, водонепроницаемост, топлозащитни свойства, устойчивост спрямо действието на различни агресивни вещества, синтетичните материали напълно превъзхождат естествената кожа. Поради това на тях се пада ~97% от общата употреба на материали за ходилни детайли. Това е основното направление, в което намират употреба главно еластомерите. Особен дял се пада на т.нар. *термопластични еластомери (TPE)*, които имат отнасяния на вулканизати, а се преработват като пластмаси. Също значителен дял от производството на ходила се пада и на *полиуретаните (ПУ)*, по-точно на уретановите еластомери (UR), на чиято основа е разработен метода леене без налягане. За същата цел се използват и някои пластмаси, преди всичко пластифициран *PVC* (*поливинилхлорид*), от който се изготвят ходила по метода леене под налягане. За производството на други ходилни детайли, например формовани токове, кленки, подложки, се използват пластмасите: полиетилен (PE), полипропилен (PP), поливинилхлорид (PVC), полистирен (PS) и др.

За изготвяне на материали за лицевата част на обувката, от които в най-голяма степен зависят нейните санитарно-хигиенни свойства, се използват различни синтетични кожи, наподобяващи естествената кожа, както по външен вид, така и по свойства. Основното количество изкуствени и синтетични кожи за галантерийното производство се произвежда на база PVC. За изготвяне на саи за обувки тези материали са неподходящи и затова за тези цели се произвеждат синтетични кожи на база UR (уретанови еластомери). Тези полимери дават възможност за производство на синтетични кожи с много добри санитарно-хигиенни свойства, например на материали с порьозна структура.

Почти всички галантерийни изделия (основно чанти и куфари) се произвеждат на база синтетични и изкуствени кожи, преди всичко с покритие на база PVC.

Синтетични материали се използват и за изготвяне на редица вътрешни и междинни детайли на обувката.

Употребата на синтетични полимери в обувната и галантерийна промишленост е наложила съществена промяна в начина на свързване на отделните детайли в изделия. Като основен начин на свързване на детайлите се е наложил методът на залепване.

Тъй като се използват различни по природа материали, това води до редица усложнения, налага се за всеки конкретен случай да се подбира и подходящо лепило. Лепилата се произвеждат на база различни полимери.

За изготвяне на лепила-разтвори за основно залепване имат значение хлоропреновия (CR) и уретановия (UR) каучук, а за лепила за спомагателно залепване - полиестери, полиамиди и др. под формата на лепила-стопилки.

Друго направление е свързано с влагане на различни полимери като база за

получаване на дообработващи материали за готовите изделия. Полимери, като полиакрилати, полиуретани, поливинилацетат, поливинилалкохол, се включват главно като свързващи и филмообразуващи вещества в различни апретури и лакове, които се нанасят с цел подобряване на външния вид и някои експлоатационни свойства на готовите изделия.

Част I: Общи понятия за полимерите и методи на синтез

Структура и класификация на полимерите

В някои от многобройните вещества, които се срещат в природата, се съдържат съединения, които се състоят от молекули - гиганти, т.е. от макромолекули. Тези вещества са получили общото наименование **високомолекулни съединения (ВМС)**, към които спадат и **полимерите**.

В резултат на многобройни изследвания от химията, физиката и технологията бил установен не само строежът на някои природни полимери, но бил открит и пътят за синтез на заместители на природните полимери. По този начин било поставено началото на синтеза на синтетичен каучук, изкуствени и синтетични влакна, пластмаси, бои, лакове.

Основните свойства, които отличават високомолекулните съединения (**ВМС**) от нискомолекулните съединения (**НМС**), се дължат преди всичко на големите размери на макромолекулите им, което обуславя и всички останали различия между ВМС и НМС.

Рязко се отличават ВМС от НМС по физични свойства. Следва да се отбележи, че даже разреден разтвор на ВМС се характеризира с много висок вискозитет, значително превъзхождащ вискозитета на концентрираните разтвори на НМС. ВМС се разтварят като предварително набъбват.

Влакна и други изделия от ВМС се различават по своите механични свойства, които зависят от размерите, гъвкавостта, формата, строежа и характера на взаимното разположение на макромолекулите, така също и от температурата.

I. Характеристика на полимерите. Основни понятия

Самото наименование ВМС или полимер показва, че е съединение с голяма молекулна маса, изградено от голям брой атоми.

Анализът на строежа на двата типични полимера - естествен каучук и целулоза е показал, че те се състоят от голям брой молекули или т.нар. макромолекули, които са изградени от голям брой атоми, свързани по между си с химични връзки и подредени в една структура, състояща се от многократно повтарящи се основни звена, наречени мономерни звена. Мономерите представляват НМС, молекулите на които взаимодействайки по между си образуват макромолекули, например получаването на полиетилен:

$$n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \left[CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \right]_n$$

Към полимерите се отнасят много природни и синтетични ВМС. Към полимерите се отнасят и синтетични ВМС, съдържащи два или три типа елементарни звена, като тези вещества били наречени ***съполимери*** или ***съвместни полимери*** *(SBR, NBR и др.).*

За успешното протичане на реакциите е необходимо молекулите на мономера да съдържат кратни връзки (двойни или тройни), неустойчиви цикли или реакционноспособни функционални групи.

II. Основни принципи на номенклатурата на полимерите

Наименованията на синтетичните полимери обикновено се получават от наименованието на мономера, изграждащ полимерната верига, като пред него се поставя представката ***"поли"*** (например ***поли****етилен)*. Това правило важи и при съставяне на наименованието на съполимерите, например ***поли****бутадиенстирен*.

В някои случаи наименованието на полимера може да се получи като за база се използва наименованието на характерната група, например ***поли****амиди*.

Освен това в настоящия момент се използват и търговски наименования, например *найлон, капрон и др.*

III. Класификация на полимерите по различни принципи:

1. Класификация на полимерите според природата:

1.1. Естествени - белтъци, целулоза, естествен каучук и др.;

1.2. Изкуствени - получени в резултат на химическа обработка на естествени полимери (нитроцелулоза, ацетилцелулоза, хлоркаучук и др.);

1.3. Синтетични - представляващи продукти на процеса полимеризация или поликондензация на нискомолекулни вещества (PVC, PE, UR, SBR).

2. Според строежа на главната верига на макромолекулата:

2.1. Карбоверижни - главната верига е изградена от прости или двойни С-С връзки (PE, PVC, IR, NBR и др.);

2.2. Хетероверижни - в главната верига освен С-С връзки има и връзки на въглеродния атом с друг елемент - **O, N, S** и др. (PU, PA, P_{es}).

3. Класификация на полимерите в зависимост от техните физични отнасяния:

3.1. Каучукоподобни полимери или еластомери - характеризират се с ниски стойности на енергията на молекулната кохезия (до 8,4 kJ/mol). Това са материали, които при постоянна температура и обикновени условия притежават обратима деформация. Характерна е т.нар. високоеластична деформация ВЕД (деформация висока по стойност и обратима по характер).

3.2. Пластмаси - характеризират се със средни стойности на енергията на молекулната кохезия (8,4÷21 kJ/mol). Това са материали, които променят формата си при натоварване и след прекратяване на натоварването тя не се възстановява, т.е. притежават необратима деформация.

3.3. Влакнообразуващи полимери (влакна) - характеризират се с високи стойности на енергията на молекулната кохезия (> 21 kJ/mol). Те са в състояние да се изтеглят под формата на влакна.

3.4. Термоеластопласти - полимери, които се преработват като пластмаси, но се характеризират с еластични свойства като еластомерите.

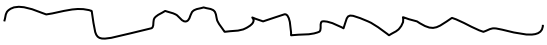
IV. Структура на полимерите. Характеристика на структурата от физична и химична гледна точка

1. Химична структура на макромолекулите

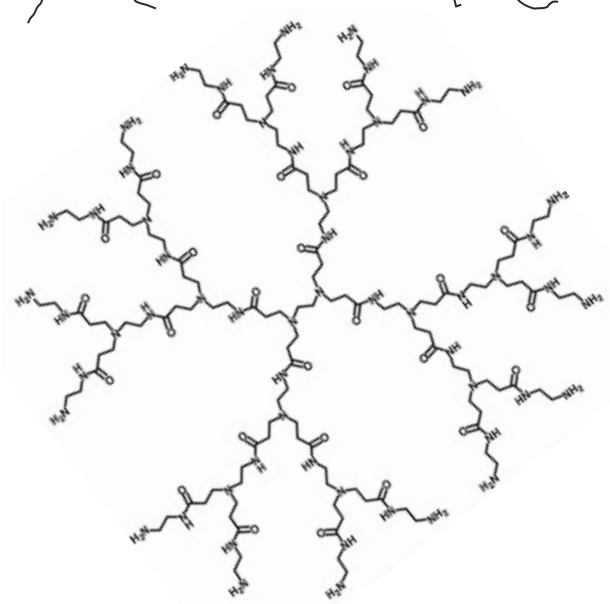
1.1. *Строежът* на една макромолекула включва: типа и подреждането на атомите в основната верига, вида и разположението на заместителите в нея, последователността в подреждането на основните звена, вида и дължината на разклоненията в макромолекулата, големината и разпределението по молекулна маса.

а) *линейни* или *верижни макромолекули*. Пример - полиетилен:

$$....—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—....$$



б) *разклонени* се наричат тези полимери, които имат разклонения, чиято дължина е съизмерима с дължината на основната верига. Към силно разклонените полимери спадат т.нар. дендримери (със звездовидна структура).



За разлика от полимерите, изградени от подреждането на еднакви мономерни звена, наречени *хомополимери,* при *съполимерите* - макромолекулата е изградена от два и повече мономера с различен химичен състав. Подреждането на мономерните звена при съполимерите може да бъде:

• нерегулярно - съполимери с нерегулярна структура:

...—A – A – B – A – B – B – B – A – A – B – B—A – A—A— ...

където **A** и **B** са мономерни звена с различен химичен състав.

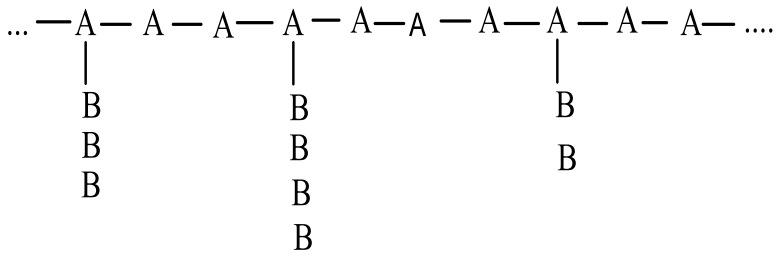
• съполимери с регулярна структура:

... – A – B – A – B – A – B – A – B – A – B –...

• блоксъполимери - дълго протежение от редуващи се едни и същи мономерни звена, образуващи блок от този мономер, последван от друг блок:

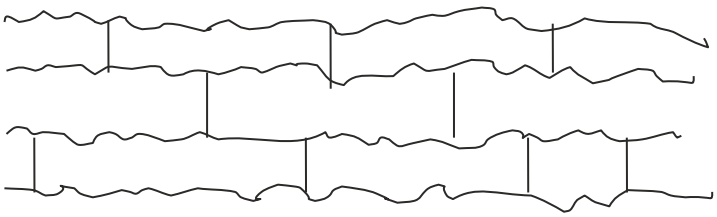
$$\ldots - \underbrace{\mathbf{A-A-A-A-A-A}}_{\textit{блок A}} - \underbrace{\mathbf{B-B-B-B-B-B}}_{\textit{блок B}} - \underbrace{\mathbf{A-A-A-A}}_{\textit{блок A}} - \ldots$$

• присадени съполимери - веригата им се състои от еднакви мономерни звена, но към основната верига са "присадени" във вид на странични разклонения вериги на други полимери:



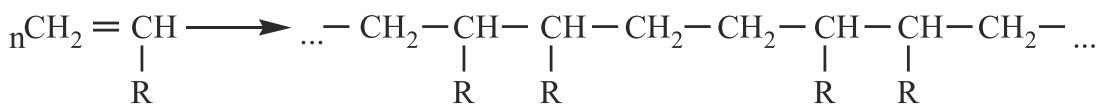
A *- основна верига ("ствол");*
B *- присадени вериги ("клони").*

в) *Тримерни полимери* (*пространствени*) - те се състоят от макромолекулни вериги, съединени по между си непосредствено чрез напречни химични връзки ("мостове"). Тези "мостове" представляват отделни самостоятелни атоми или група атоми. Пример за тримерен полимер е омреженият (вулканизиран) каучук.

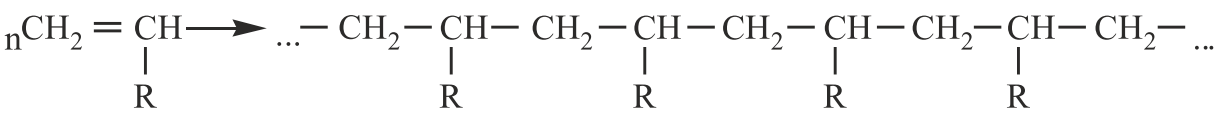


1.2. *Конфигурация.* Това е втората характеристика на химичната структура на полимерите. Тя отразява пространственото подреждане на заместителите около определени въглеродни атоми в макромолекулата.

Молекулите на мономера, например ***α***-заместени олефини (т.е. заместителят се намира на ***α***-мястото спрямо двойната връзка) могат да се присъединяват по типа: ***α,α*** *("глава-глава")* и ***β,β*** *("опашка-опашка"):*



или по типа: ***α,β*** *(„глава-опашка”):*



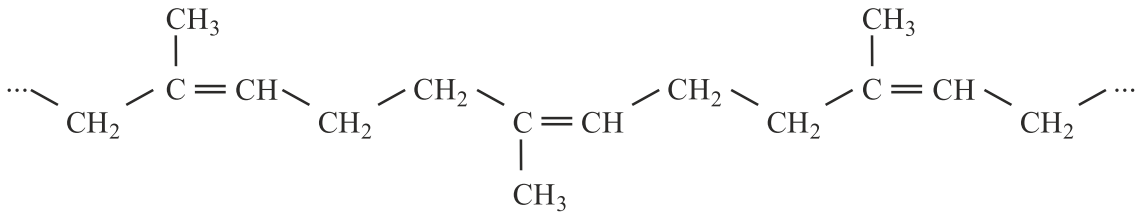
Регулярното разположение на звената или заместителите в пространството води до конфигурационна изомерия на полимерите, към която се отнасят *d*- и *l*-(оптическа) изомерия и *цис*- и *транс*- (геометрична изомерия).

Полимери, при които всички звена и заместители са разположени в пространството в определен строго фиксиран порядък, се нар. стереорегулярни или стереоспецифични.

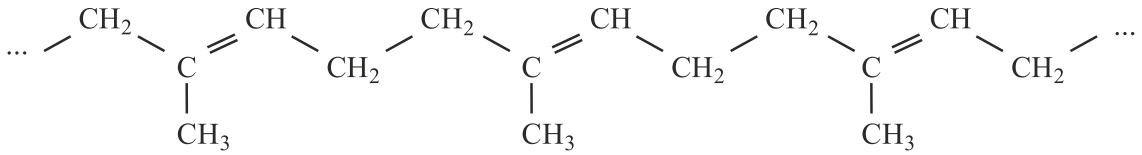
Полимери, при които всички звена и заместители са разположени хаотично, се нар. стереонерегулярни или статистически.

Макромолекули, построени от звена на *α*-заместени олефини (алкени), съдържащи третични въглеродни атоми, могат да имат различна оптична пространствена конфигурация (*d*- и *l*-).

Конфигурационната *цис- транс*-изомерия е характерна за полимери, съдържащи двойни връзки в главната верига. Например, изопренът може да се намира в две изомерни форми:



цис *- изомер* (естествен каучук)



транс *- изомер* (гутаперча)

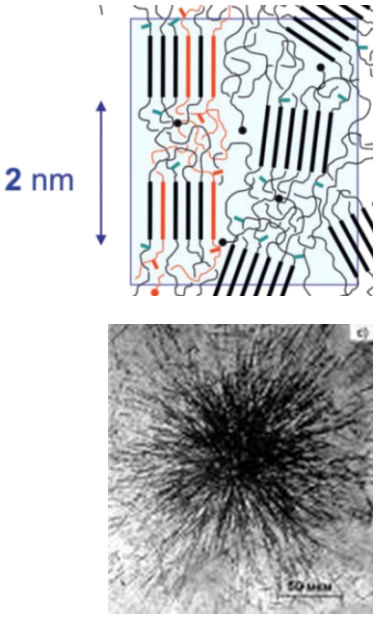
Важно значение имат т.нар. конформационни структури на полимерите. Всъщност конформацията отразява геометричната форма на макромолекулите и се изменя за сметка на вътрешното топлинно движение. Конформационните изменения са свързани с промяна на геометричната форма на макромолекулите без разкъсване и ново образуване на химични връзки, а в резултат на въртене на атоми или атомни групировки около простите връзки в молекулата. При това макромолекулите могат да заемат различни геометрични форми в зависимост от външните условия. Например, свободната макромолекула в разтвор непрекъснато мени конформацията си, приемайки в крайна сметка формата на кълбо. При прилагане на натоварване върху такова кълбо едни конформации преминават в други, така че гъвкавата верига може да приеме по-голяма дължина. Важно е да се отбележи, че конформацията на всяко мономерно звено във веригата зависи от конформацията на съседните звена и

общото изменение на конформацията става съгласувано за цялата макромолекула.

V. Физична структура на полимерите

Свойствата на полимерите зависят не само от химичната структура, а и от тяхната физична структура, т.е. от наличието на т.нар. надмолекулни структури. Под надмолекулна структура трябва да се разбира вътрешната структура, взаимното разположение в пространството и характера на взаимодействие между структурните елементи. Основните структурни единици - макромолекулите се агрегират в по-сложни, разнообразни по форма, размери и вътрешен строеж структурни образувания.

Структурен критерий на подредеността се явяват т.нар. близък и далечен порядък във взаимното разположение на макромолекулите. Близък порядък означава подреденост, простираща се на разстояния, сравними с размерите на макромолекулите. Далечен порядък означава, че подредеността се простира на разстояния, превишаващи размерите на макромолекулите стотици и хиляди пъти. Образуваните кристали представляват структури с далечен порядък в три измерения.



Фиг. 1 Надмолекулни структури на полимери

Молекулна маса. Методи за определянето й

I. Видове молекулна маса

Едно от основните отличия между високомолекулни съединения (ВМС) и нискомолекулни съединения (НМС) е различния подход към понятието молекулна маса. В зависимост от условията на получаване полимерът се характеризира с наличието на макромолекули с различна дължина, т.е. с различна молекулна полидисперсност. Именно поради изразената полидисперсност полимерите се характеризират с т.нар. *средна молекулна маса* $\overline{M}$. Средната молекулна маса $\overline{M}$ се изразява като сума от произведението от молекулната маса на всеки компонент $(M_1, M_2, M_3.....)$ и неговата част $(n_1, n_2, n_3....)$ в сместа от полимерхомолози:

$$\overline{M} = M_1.n_1 + M_2n_2 + M_3n_3 + ... + M_xn_x$$

В зависимост от начина на усредняване се различават няколко вида молекулна маса:

а) Средно-бройна молекулна маса

Среднобройната молекулна маса се намира като отношение на общата маса и броя молове *n* в полимера.

б) Средномасова молекулна маса

Използва се друга група методи, при които вместо броят се използва масата *w* на молекулите.

в) Средновискозитетна молекулна маса

При определянето на средната вискозитетна молекулна маса се измерва вискозитета η на разтвори на съответния полимер. Установено е, че вискозитетът на разредените разтвори е свързан с молекулната маса на полимерите съгласно следната зависимост:

$$[\eta] = k.M^{\alpha}$$

където: k и a са константи, характерни за всяка двойка полимер-разтворител.

II. Полидисперсност. Разпределение по молекулна маса

Важна характеристика на полимерите е степента на полимеризация, която е равна на броя на елементарните звена в макромолекулата. Между молекулната маса M на полимера и степента на полимеризация n съществува следното съотношение:

$$n=\frac{M}{m}$$

където m - е молекулната маса на елементарното звено.

За един монодисперсен полимер, т.е. полимер, на който всички молекули имат една и съща молекулна маса ще важи следната зависимост:

$\bar{\bar{M}}_n = \bar{\bar{M}}_w$ и съотношението:

$\frac{\bar{\bar{M}}_w}{\bar{\bar{M}}_n} = 1$ → се отнася за монодисперсен полимер

Ако

$\frac{\bar{\bar{M}}_w}{\bar{\bar{M}}_n} > 1$ → отнася се за полидисперсен полимер

$\frac{\bar{\bar{M}}_w}{\bar{\bar{M}}_n}$ → коефициент (степен) на полидисперсност

В съответствие със закона на статистическата физика при образуването на голям брой макромолекули от мономерни звена и когато броят на мономерните звена е различен при всички макромолекули, полимерът се нар. полидисперсен, т.е. макромолекулите се различават едни от други по степента на полимеризация n. Полидисперсност (полимолекулност) е едно от важните свойства, отличаващи полимерите от НМС, които НМС са монодисперсни (всички молекули са еднакви). Колкото това отношение е по-голямо, толкова по-широко е разпределението по молекулна маса. Този коефициент представлява съотношението между количеството макромолекули в даден полимер, имащи различна маса. Молекулната маса при полимерите е много висока, достига и над 1000000. За влакнообразуващите синтетични полимери е в границите 20000 - 300000.

III. Методи за определяне на средна молекулна маса

а) Абсолютни методи

При абсолютните методи средната молекулна маса се изчислява от опитно измерената величина, без да се правят допускания за химичната и физична структура на макромолекулите. Тук спадат методите: осмометрия, ебулиоскопия, криоскопия.

б) Еквивалентни методи

Тези методи изискват да се знае химичния строеж на молекулите, за да може да се изчисли молекулната маса от измерваната величина. Например, методи на измерване на разсейване на светлината от полимерен разтвор.

в) Относителни методи

При тези методи се измерват свойства, които зависят както от химичната, така и от физичната структура на макромолекулите. Най-важният от тази група методи е определянето на вискозитета на разтвори на съответния полимер. Съществува пряка връзка между вискозитета и молекулната маса на полимера. Опитно измерваната

величина, чрез която се определя вискозитетната молекулна маса е граничното вискозитетно число [h], което участва в следната зависимост: $[h]=k.M^{\alpha}$. Построява се графичната зависимост

$$\eta_{сп.}/c = f(c)$$

При екстраполиране за нулевата концентрация се намира граничното вискозитетно число. Тогава молекулната маса:

$$M^{\alpha} = \frac{[\eta]}{k}$$

Видове реакции за получаване на полимери. Радикалова полимеризация

I. Основни реакции за получаване на полимери - видове, особености

Като *полиреакции* се означават всички синтези, които водят от нискомолекулни (мономерни) към високомолекулни (полимерни) съединения. Полиреакции се извършват само ако са изпълнени съответни химични, термодинамични и механични предпоставки.

Химичната предпоставка за участие на минимум двуфункционални мономери е изпълнена при много нискомолекулни съединения. При подходящо активиране сложните връзки могат да се отварят при полимеризация, например при ацетиленовите групи $-C\equiv C-$, при олефините (алкените) >C=C<, при кетогрупите >C=O, при нитрилните групи $-C\equiv N-$ по общата схема:

$$A=B \rightarrow -A-B-$$

При протичане на полиреакциите е възможно образуването както на верижни макромолекули, така и на пръстени. Реакциите за получаване на синтетични полимери от мономери се делят на:

1. *Полимеризация* - полиреакция и представлява процес на присъединяване на голям брой мономерни молекули, съдържащи кратни връзки (двойни или тройни) или цикли. При тази реакция не се отделят НМС, вследствие на което мономера и полимера имат един и същ елементен състав.

2. *Поликондензация* - тази реакция е съпроводена с отделяне на НМС (H_2O, NH_3, HCl и др.) и за разлика от полимеризацията, при поликондензацията получените продукти имат различен елементен състав в сравнение с изходните мономери.

3. *Полиприсъединителни реакции* - при тези реакции не се отделят странични продукти, както при полимеризацията, но съставът на полимера и на мономера е различен, както при поликондензацията.

II. Радикалова полимеризация

1. Механизъм на процеса. Етапи

Радикаловата полимеризация е верижен процес, при който носителят на веригата е свободен радикал R, т.е. частицата съдържа несдвоен електрон. По радикалов механизъм могат да полимеризират и съполимеризират голям брой съединения, съдържащи в молекулата си двойни или тройни връзки между въглеродни атоми. Това е един от най-често използваните методи за получаване на полимери. Тази реакция не протича при съединения, съдържащи двойни връзки между въглероден атом и хетероатом (N, O), както и при цикличните съединения.

I етап - *Инициране на радикаловата полимеризация (образуване на активен център)*

Инициирането на радикаловата полимеризация представлява създаването на свободен радикал R от мономера, който е способен да присъединява мономерни молекули. За да се получи този радикал R е необходимо да бъде внесено отвън определено количество енергия, за да настъпи хомолитично разкъсване на π-връзката, като σ-връзката не се засяга.

$C :: C$ или $\dot{C} \gtrsim \dot{C}$

Радикалите могат да се получат под действие на топлина, светлина, радиационно лъчение, както и под действието на инициатори. Инициаторите са съединения, които се разлагат при определена температура с образуване на активни $\mathbf{R}^{\bullet}$. Като инициатори се използват например пероксиди (бензоилов пероксид), който се разпада на фенилови радикали:

$$C_6H_5-CO-O-O-CO-C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5COO^{\bullet} \longrightarrow 2\,C_6H_5^{\bullet} + 2CO_2$$

Инициирането на полимеризацията под действие на инициатори включва две последователни реакции:

1) Разпадане на $\mathbf{I_n}$ *на 2 свободни радикала* $\mathbf{R}^{\bullet}$:

$$\mathbf{I_n \rightarrow 2\,R^{\bullet}}$$

2) Взаимодействие на тези $\mathbf{R}^{\bullet}$ *с молекулите на мономера:*

$$\mathbf{R^{\bullet} + M \rightarrow M^{*}}$$

II етап - *Нарастване на полимерната верига*

След образуване на началният активен център $\mathbf{I_nM^{\bullet}}$, който има характер на свободен радикал, към него последователно се присъединяват молекулите на мономера.

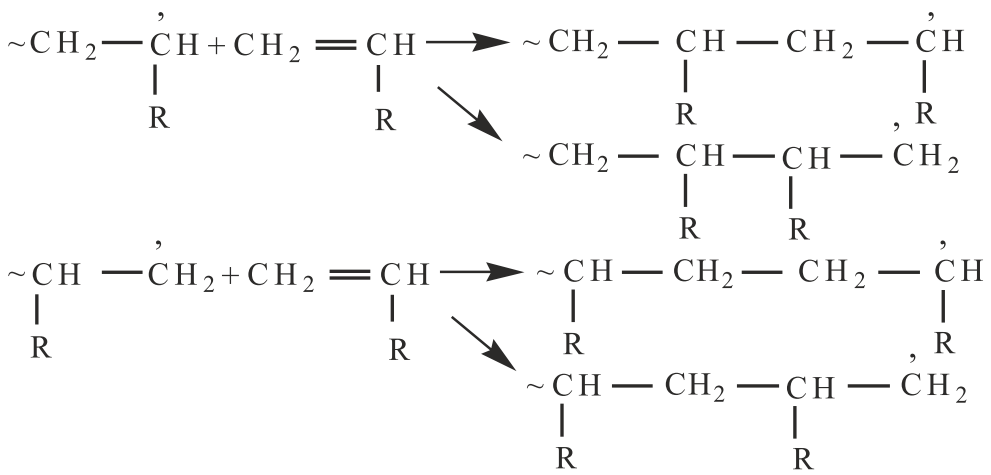
При всяко действие на присъединяване един електрон от **π**-връзката на мономера образува валентна **σ**-връзка с несдвоения електрон на свободния $\mathbf{R}^{\bullet}$, вторият електрон от **π**-връзката остава несдвоен, поради което се запазва радикаловия характер на растящата молекулна верига:

$$\mathbf{I_nM^{\bullet} + {}_nM \rightarrow I_n-M_n-M^{\bullet}}$$

Този процес обхваща голям бой молекули на мономера и продължава дотогава, докато условията на реакцията не предизвикат дезактивиране на образуващия се $\mathbf{R}^{\bullet}$.

Съществуват няколко начина на свързване:

Нарастващият радикал, получен от винилов мономер, може да се присъедини към единия от двата въглеродни атома при двойната връзка на мономера:



В полимерната верига могат да съществуват 3 начина на свързване на мономерните звена: 1) „*глава-опашка*“; 2*) „глава-глава*“; 3) „*опашка-опашка*“.

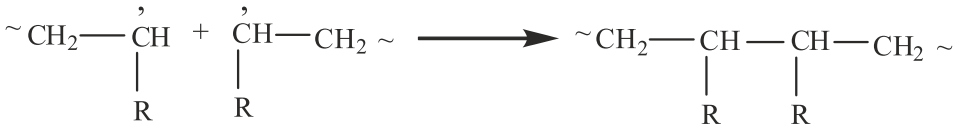
III етап - *Прекъсване на реакционната верига*

Дезактивирането на макрорадикалите при радикаловата полимеризация може да се извърши по няколко начина:

1) *при среща на 2 макрорадикала* - *и*звършва се по два механизма:

- чрез рекомбинация (съединяване) - двата $\mathbf{R}^{\bullet}$ се свързват чрез сдвояване на двата си електрона, образувайки ковалентна връзка:

$$\mathbf{M_i} + \mathbf{M_j} \rightarrow \mathbf{M_{i+j}}$$



- реакция на диспропорциониране - единият от макрорадикалите откъсва водороден атом от друг, при което се образуват 2 макромолекули.

1) *при среща с радикали, получени при разпадането на инициатора;*

2) *чрез предаване на веригата.*

Характерното за двата вида завършване на нарастването е, че едновременно с прекъсването на материалната верига се прекъсва и кинетичната.

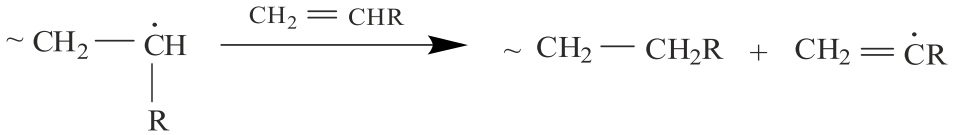
IV етап - *Предаване (пренасяне) на кинетичната верига*

Полимерната верига може да прекрати нарастването си без при това да се прекъсне кинетичната верига. Реакцията се нарича предаване (пренасяне) на веригата:

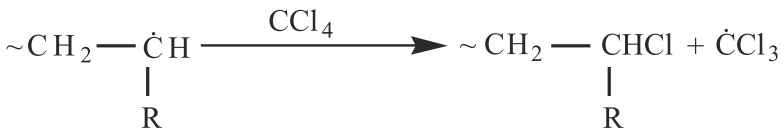
$$\mathbf{M_n^{\cdot}} + \mathbf{W} \rightarrow \mathbf{M_n} + \mathbf{W}\cdot$$

Преносител на веригата **W** може да бъде всяко съединение, което се намира в реакционната система: мономер, разтворител, полимер, инициатор, онечиствания или специално прибавени вещества (инхибитори, регулатори на молекулната маса).

1)предаване веригата на мономера:



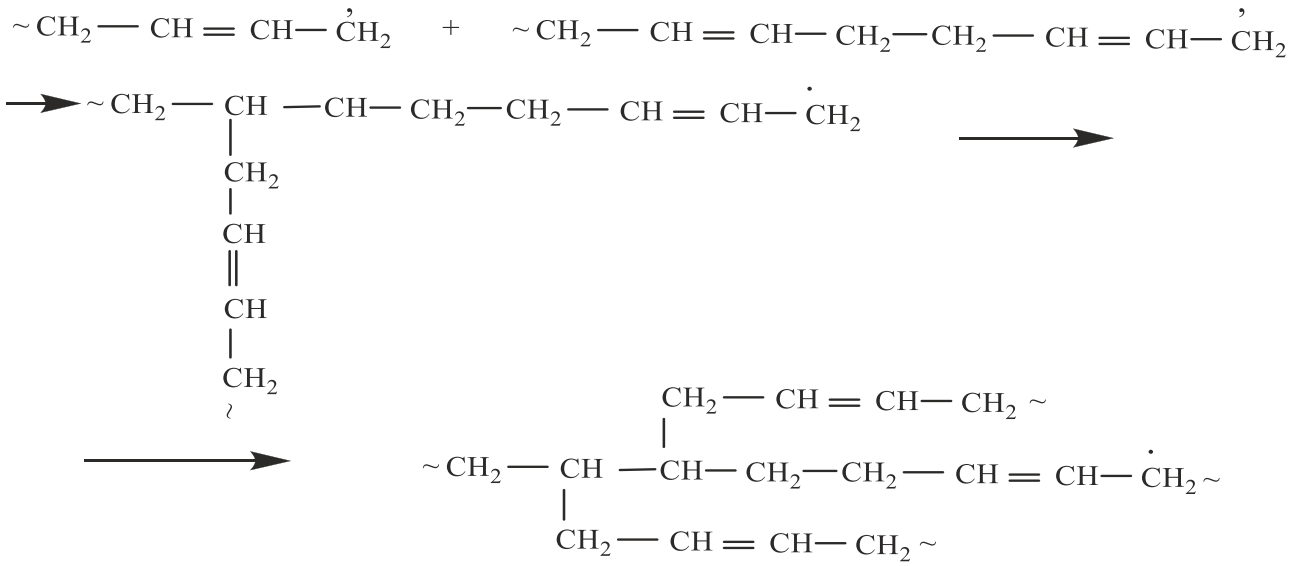
2) предаване веригата на разтворителя:



3) предаване веригата на полимера;
4) предаване веригата на инициатора;
5) инхибиране на реакцията.

Инхибиторите са вещества, които спират полимеризацията (например хинони).

V етап - *Разклоняване на полимерната верига*



2. Кинетика на радикаловата полимеризация

Кинетиката на радикаловата полимеризация е сложна и отразява всички стадии на процеса (инициране, нарастване, прекъсване) и ефектите, които са свързани с действието на инхибиторите.

Общата скорост на полимеризацията е алгебричен сбор от:

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

V_1 - скорост на инициране на веригата;
V_2 - скорост на нарастване на веригата;
V_3 - скорост на прекъсване на веригата.

При стационарното състояние, когато общата скорост е постоянна, броят на възникващите центрове на полимеризация (активните центрове) трябва да бъде равен на броя на изчезващите в резултат на прекъсване на веригата:

$$V_1 = V_3 \quad \rightarrow \quad V = V_2$$

Общата скорост на радикаловата полимеризация е пропорционална на произведението от концентрацията на мономера *[M]* и от квадратния корен от концентрацията на инициатора *[In]:*

$$V = k_2 \sqrt{[In][M]}$$

От концентрацията на инициатора зависи и степента на полимеризация *n*, която определя средната молекулна маса на полимера.

Молекулната маса може да се регулира с концентрацията на инициатора.

Температурата на полимеризация силно влияе върху скоростта й. При повишаване на температурата се влияе най-много скоростта на първия стадий - образуване на активни центрове, а по-малко скоростта на останалите два стадия.

3. Практически методи за провеждане на полимеризацията

3.1. Полимеризация в блок (маса) - най-лесният начин да се извърши полимеризацията е към мономера да се прибави инициатор и сместа да се нагрее до определена температура. Полученият полимер приема формата на съда - получава се във формата на блок. Предимство е получаването на чист полимер.

3.2. Полимеризация в разтвор - провежда се в среда, която представлява разтворител както за мономера, така и за образуващия се полимер. Неизбежна трудност представлява отстраняването на разтворителя от готовия полимер

3.3. Полимеризация в емулсия (емулсионна) - това е най-разпространеният промишлен метод за получаване на полимери. Дисперсната среда е вода. Полимеризационната система е многокомпонентна и се състои най-малко от 4 компонента: 1) мономер (по възможност течен); 2) дисперсна среда вода; 3) инициатор; 4) емулгатор (соли на мастни киселини). Недостатък на този метод е получаването на полимер, онечистен с емулгатори и коагуланти.

3.4. Полимеризация в суспензия (бисерна) - най-напред се приготвя груба дисперсия на мономера във вода. Като инициатори се използват съединения, които се разтварят в мономера. Полимеризацията се извършва във всяка отделна капчица мономер, която постепенно се превръща в бисерка.

Йонна полимеризация

I. Йонна полимеризация - особености

Йонната полимеризация е верижен процес, при който носители на веригата са йони. За разлика от радикаловата полимеризация, при която активните центрове са свободни радикали, йонната полимеризация протича в присъствие на катализатор, образувайки йони с предаване на веригата на положителен или отрицателен заряд. По йонен механизъм полимеризират много циклични съединения с отваряне на пръстена.

Един от образуващите се йони на инициатора се присъединява към двойната връзка на мономера, като я превръща в положителен или отрицателен йон. Процесът е верижен - новообразуваният полимерен йон присъединява следващата молекула на мономера, като полимеризацията може да протече по *катионен* или *анионен* механизъм.

II. Катионна полимеризация - механизъм

Верижна полимеризация на отваряне на двойните ─C=C─ връзки, като носител на веригата е положително натоварен йон, който се нар. карбениев йон или карбокатион. Веществата (катализаторите), които инициират полимеризацията са силни акцептори. Те могат да се класифицират в 4 групи:

1) Протонови киселини (H_2SO_4, $HClO_4$);

2) Катализатори на Фридел-Крафтс ($TiCl_4$, $AlCl_3$, SnCl, BF_3);

3) Карбониеви соли (бензоил перхлорат);

4) Катионогенни субстанции (трифенилметил хлорид).

1. Инициране на катионната полимеризация

Инициирането на катионната полимеризация се състои в получаване на положително натоварен йон от мономера, т.е. хетеролитично разкъсване на валентната връзка в мономера. Това може да се осъществи по различни начини:

1.1. Присъединяване на положително натоварена частица към мономерната молекула

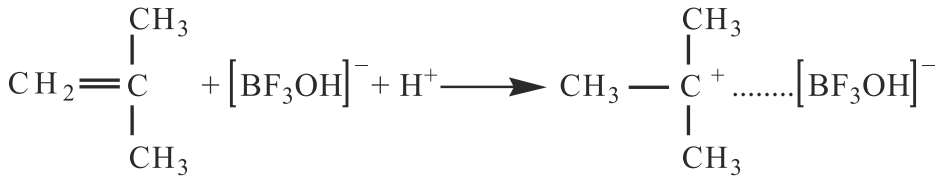
Положително натоварената инициираща частица може да бъде протон, неорганичен катион или карбениев йон, образувани от *протонови киселини, от катализаторите на Фридел-Крафтс* и др.

Инициирането се извършва в присъствие на други вещества - съинициатори (съкатализатори), които с In образуват инициаторен комплекс Съинициатори могат да бъдат: вода, някои киселини, алкохоли и др., които се свързват с люисови киселини (BF_3):

$$BF_3 + H_2O \longrightarrow [BF_3.H_2O] \rightleftharpoons [BF_3OH]^- + H^+$$

Образуващият се протон се присъединява към молекулата на мономера, като я превръща в карбениев йон.

При заместени с алкилов радикал мономери (изобутилен, изопрен) присъединяването става по незаместената метиленова група, тъй като тя има най-висока електронна плътност:



Карбениевият йон образува йонна връзка с отрицателния йон на катализатора.

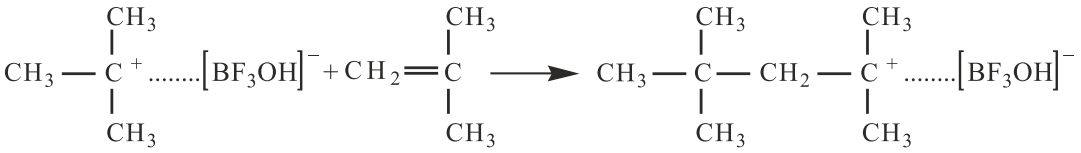
***1.2. Пренасяне ня хидриден йон от мономера към* In;**

***1.3. Електронен преход към* In.**

2. Нарастване на полимерната верига

Нарастването на веригата при катионната полимеризация е резултат от електрофилната атака на активния катионен край върху **π**-електроните на двойната връзка на мономера.

Карбениевият йон образува йонна връзка с отрицателния йон на катализатора. Когато молекулата на мономера попадне в силовото поле на йонната двойка, тя се поляризира и присъединява към положителния заряд на С-атом на активния център:



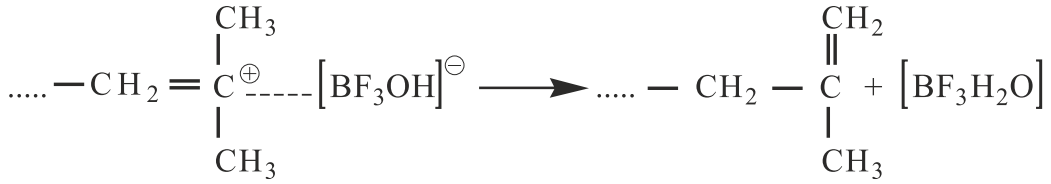
Така протича нарастването на полимерната верига. Както при радикаловата полимеризация, активността на карбокатионите е обратнопропорционална на активността на мономера. Нарастването на веригата, както и при радикаловата полимеризация може да се извърши чрез съединяване на мономерните звена *"глава-глава", "глава-опашка"* и *"опашка-опашка"*.

3. Завършване нарастването на полимерната верига

Тъй като растящата верига на полимера носи електричен заряд в своя край,

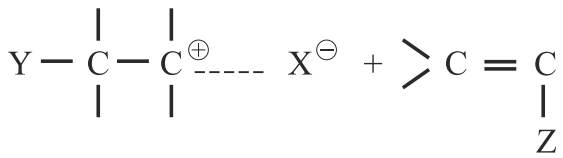
реакционната верига не може да бъде прекъсната чрез рекомбинация или диспропорциониране на макройона, а посредством:

а) откъсване на протон (H^+) от полимерната верига става под действието на отрицателен йон на катализатора (противойона). В резултат на такава реакция се регенерира комплекса на катализатора, а във валентно наситената молекула на полимера се образува крайна двойна връзка:



б) чрез присъединяване на отрицателния йон на катализатора към карбениевия макройон

4. Реакция на предаване на веригата на мономера



където: **Z** - заместител с +I (заместител, отдаващ електрони).

Този заместител благоприятства полимеризацията по катионен механизъм. Метилната група е такъв заместител, отдаващ електрони. Пример за катионна полимеризация е синтезирането на IIR (бутилкаучук) - протича при - 90 ÷ - 100°C.

III. Анионна полимеризация-механизъм

Носители на веригата при анионната полимеризация е отрицателен йон: **карбанион**, **алкоксилен анион**, **нитранион** и др.

По анионен механизъм лесно полимеризират мономерите, които съдържат електроотрицателни заместители, например акрилонитрилът, метилметакрилатът и диените със спрегнати двойни връзки.

Катализатори на анионната полимеризация са вещества с основен, електронодонорен характер, а именно алкални амиди, органометални съединения, цианиди, алкохолати и др. Активен център в анионните процеси е свободния **карбанион.**

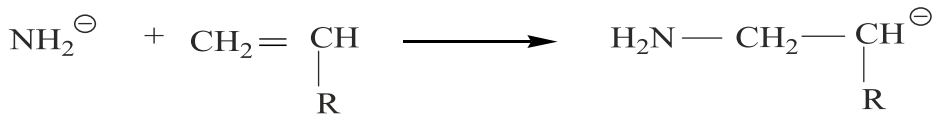
1. Инициране на анионната полимеризация

Инициирането на анионната полимеризация се състои в създаване на отрицателно натоварен йон от мономера, резултат от хетеролитичното разкъсване на ковалентната връзка в мономера. Веществата, които инициират йонната полимеризация се разделят на:

- *Йони и йоногенни субстанции;*
- *Свободни метали (отдават електрони).*

Инициирането става по няколко начина:

1.1. Присъединяване на отрицателно натоварена частица към мономерната молекула

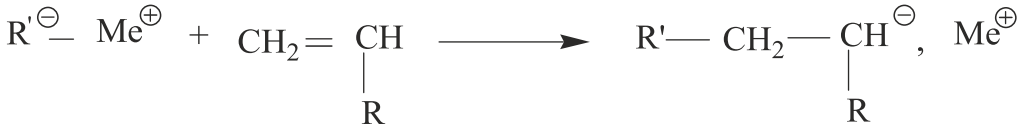


1.2. Електронен преход от* In *към мономера

Инициатори са алкални и алкалоземни метали и техни комплекси. Металът се притъкмява към мономера, при което се получава свободен **R**$^{\bullet}$.

2. Нарастване на полимерната верига

Нарастването на полимерната верига се осъществява чрез въвеждане на мономера в мястото на връзката **Me−C** и е резултат от нуклеофилната атака на анионния активен край върху молекулата на мономера.

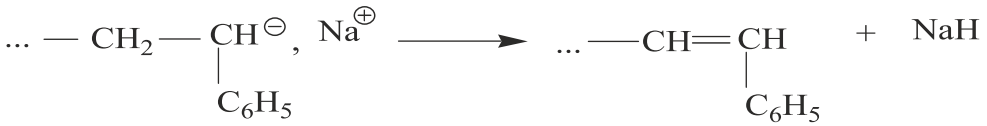


Растящата полимерна верига запазва в продължение на целия процес отрицателния заряд в края си. След изчерпване на мономерите, като след това веригите запазват активността си, получават се т.нар. "живи" полимери. Тези "живи" молекули са способни да продължат полимеризацията ако бъдат въведени в среда на същия или на друг мономер.

3. Прекъсване на полимерната верига

Инактивирането на анионния край на растящата верига може да се извърши по 2 начина:

а) чрез отдаване на протон



б) чрез приемане на протон

Протон може да се отдаде от разтворителя или от мономера.

Заместителите в молекулата на мономера силно влияят върху скоростта на полимеризацията. Заместителят с **– I** благоприятства анионната полимеризация.

При постоянна концентрация на мономера **[M], $V_{общ.}$** (общата скорост) на катионната полимеризация е пропорционална на концентрацията на катализатора **[kt]:**

$$V = K\left[kt\right]$$

Йонно-координационна полимеризация.

Стереоизомерия

I. Катализатори на Циглер-Натта.

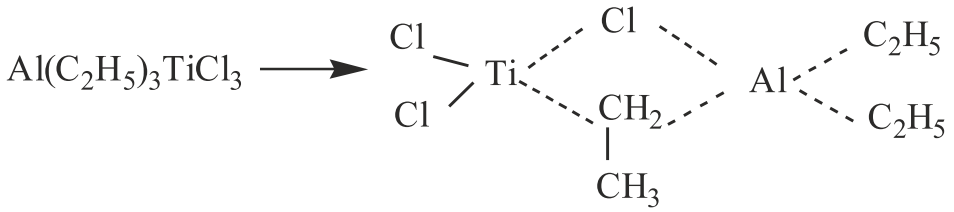
Йонно-координационна полимеризация - механизъм

Тези катализатори са открити през 1953 г. от немския учен Ziegler, а школата на италианския учен Natta изучава задълбочено механизма на полимеризацията с тях. Малко по-късно на двамата е присъдена Нобелова награда по химия и благодарение на тези катализатори е станало възможно получаването на полиетилен при по-ниска температура и значително по-ниско налягане, както и протичането на полимеризацията на други мономери, която до тогава не е била възможна.

Йонно-координационната полимеризация е верижна полимеризация с предварително координиране на мономера с активен катализаторен комплекс. Използват се катализатори на Циглер-Натта; **π**-алилови комплекси на преходни метали и други инициаторни комплекси. Това са катализаторни системи, които представляват дву- и трикомпонентни комплекси с голяма ефективност на действие и със стереоспецифичност.

Тези катализатори са биметални комплекси, които се образуват при взаимодействие на органометалните съединения на ***Al*** със съединения на преходни метали (главно халогениди на *Me* от IV и VIII гр.). Тези двукомпонентни системи осигуряват от една страна координиране на мономерната молекула, а от друга - нарастване на полимерната верига.

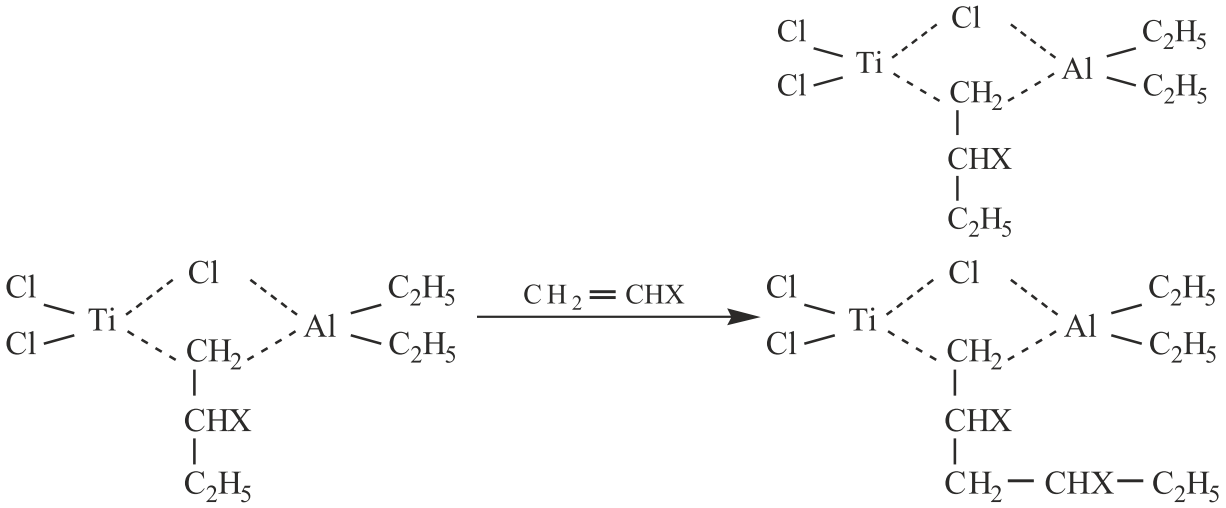
Най-често се използва катализатор, представляващ комплекс на ***триетилалуминий*** и ***титанов трихлорид***, които се получават по следната схема:



При взаимодействие с този комплекс, мономерът встъпва в координационна връзка с атома на **Ti**, а процесът на полимеризация се извършва в резултат на въвеждането на координираната мономерна молекула при връзката **Ti–C** между преходния метал и последната звено на растящата полимерна молекула. Този пръстен при отваряне на **π-** връзката на мономера се образува **σ-**връзка с **C**-атом на етиловата група и възниква координационна връзка с *Al.*

Образуващият се комплекс е активен център на полимеризация.

По-нататъшното присъединяване на мономера протича по същия начин в резултат на координация при **Ti** и вмъкване при връзката **Ti-C**. Получават се стереорегулярни полимери. Стереоспецифична полимеризация е тази, при която се постига пространствено подреждане на мономерните звена при ориентирано присъединяване на мономера към активния център.



Мономери, които съдържат хетероатоми с неподелена електронна двойка (O, N, Cl) като метилметакрилата, акрилонитрила, винилхлорида, полимеризират с тези органометални комплекси. Тази полимеризация е наречена стереоспецифична, а получените полимери - стереорегулярни

.

II. Стереоизомерия. Стереорегулярни полимери

Стереохимия е наука, изучаваща пространствения строеж на молекулите и влиянието му върху техните физични, химични и биологични свойства (от гр. "*stereo*" - пространство). Стереохимия - "химия в пространството".

Стереоизомери са вещества, притежаващи еднакъв качествен и количествен химичен състав, дори еднакъв химичен строеж, но различна конфигурация или конформация, поради което притежават и някои различни свойства. Явлението, при което се наблюдават стереоизомери, се нарича ***стереоизомерия***.

В зависимост от строежа на мономерните молекули и тяхната ориентация по отношение на растящата верига в момента на присъединяването й към нея е възможно да се образуват различни стереоизомерни полимери (*цис- транс-* изомери или оптични изомери). Пример за *цис-* изомер е естественият каучук, а за *транс-* изомер е гутаперчата.

Стереорегулярната полимеризация открива широки възможности за синтез на едни или други полимери с най-различни свойства в зависимост от начина на редуване на звената и тяхната конфигурация в макромолекулата, от формата на макромолекулата, и от способността на полимера да кристализира или да остава аморфен. Стереорегулярни (синдиотактни) полимери могат да бъдат получени посредством свободнорадикалова полимеризация на винилови и акрилови мономери. Например, изотактният полипропилен представлява твърда пластмаса с $T_т$=176°C, а атактният полимер - каучукоподобен материал. Подобни различия се наблюдават и при свойствата на оптичните изомери.

Стереоспецифични реакции лежат в основата на синтеза на биополимери в живите организми. Например, макромолекулите на всички белтъци, животински или растителни, са изградени от остатъците на 20 амино-киселини. Характерът на редуването на конфигурации в молекулите на тези полимери е много по-сложно, отколкото при синтетичните стереорегулярни полимери, което се дължи на действието на стереоспецифичните биокатализатори.

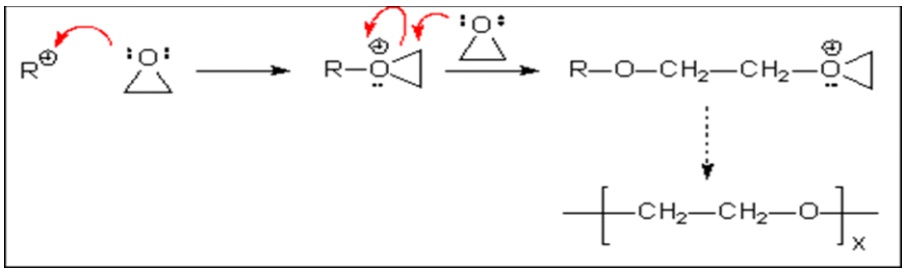
Полимеризация с отваряне на пръстена

I. Полимеризация с отваряне на пръстена - механизъм и особености

Полимери могат да бъдат синтезирани от различни карбо- и хетероциклени съединения в резултат на реакции, съпроводени с отваряне на пръстена. Чрез отваряне на пръстена могат да полимеризират лактами, циклични естери, сулфиди, силоксани, а също и хетероциклени съединения с ароматен характер като пиридин и хинолин.

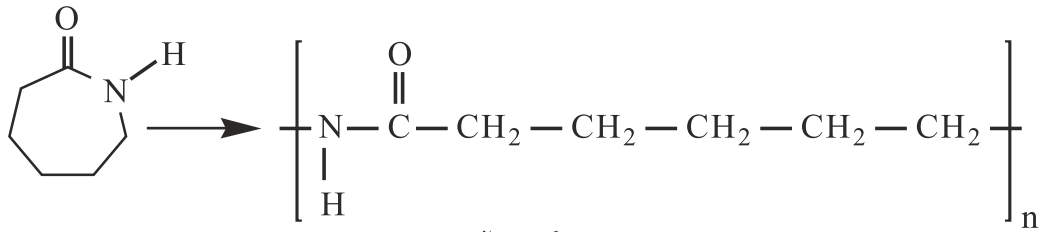
Склонността към полимеризация с отваряне на пръстена е свързана с напрегността на пръстена. Например, етиленов оксид и етиленимин (x=3) полимеризират лесно, тетрахидрофуран (x=5) полимеризира трудно, тетрахидропиран (x=6) не полимеризира, а капролактам (x=7) полимеризира лесно, където *x* е броят на атомите вътре в пръстена. Някои хетероциклени съединения с повече от един хетероатом полимеризират лесно дори и когато пръстенът е пет или шестатомен (диоксан и триоксан).

Полимеризация с отваряне на пръстена по радикалов механизъм протича много рядко. Най-многобройни и най-важните хетероциклени съединениня (съдържащи кислороден атом) полимеризират по катионен механизъм (например, 1,2-епоксиетиленов и пропиленов оксид). Катализатори са Люисовите бази. Носителят на веригата обикновено е оксониев йон. Нарастването на веригата е резултат от нуклеофилната атака на кислородния атом на мономера върху α-въглеродния атом на оксониевия йон. Друг механизъм е: нуклеофилна атака на края на активната верига върху мономерната молекула, носеща положителен заряд (полимеризацията на етиленов оксид).



Завършването на нарастването на веригата наподобява съответните реакции при ацикличните (линейни) съединения.

Характерна особеност на полимеризацията на цикличните съединения за разлика от верижната полимеризация и поликондензация е, че превръщането на мономерите в линейни полимери протича без възникване на нови химични връзки. Например, карбамидната връзка ***–CO–NH–*** при ε-капролактама (амид на капроновата киселина) се разпада при отваряне на пръстена и същата тази връзка се разполага между отделните мономерни остатъци в макромолекулата.



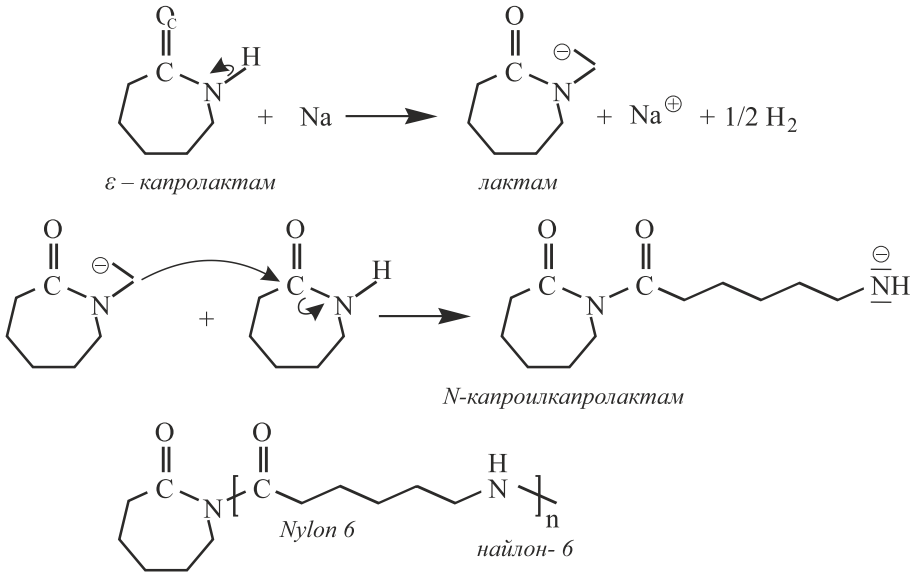
капролактам *найлон 6*

II. Полимеризация на лактами

Значителен интерес представлява анионната полимеризация на лактамите, особено на *ε*-капролактама. Тя се извършва под действието на алкални метали, хидриди, хидроксиди, амиди и др.

Полимеризацията на лактам протича в следните етапи: ε-капролактамът първо реагира с метален *Na* до получаването на мономерното звено лактам (1). Представлява алкална сол, която е активен **In** на полимеризацията. На втория стадий от процеса инициране, мономерното звено лактам (който е вече активирания мономер) атакува въглеродния атом от карбонилната група на капролактама и го присъединява към себе си.

Отварянето на пръстена води до образуването на N-капроиллактам (2). Образува се анион на първичен амин (2), който е много активен и реагира с нова молекула мономер, от която отцепва протон. Присъединяват се и другите мономерни молекули по същия начин. Те реагират отново и отново до получаването на дългата верига на полимера найлон-*6* (3). Нарастването на веригата се обяснява с нуклеофилната атака на аниона на капролактама върху карбонилната и амидната група на N-(*ε*-аминокапроил) капролактам. Носител на веригата не е йон, а група. Полученият полимер найлон-*6* е много важен за получаването на текстилни влакна.



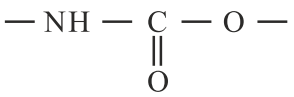
Миграционна полимеризация (реакции на полиприсъединяване)

I. Миграционна полимеризация - особености

При миграционната полимеризация, която понякога се нарича полиприсъединяване (polyaddition), растящата верига след всяка реакция на присъединяване представлява напълно устойчива частица, която се различава от тези, получени от свободни радикали или йони, междинни продукти по време на верижната полимеризация. Присъединяването протича в резултат на преместването (миграцията) на водородния атом от мономерната молекула към растящата полимерна верига. Протича степенно, с постепенно нарастване на молекулната маса, което наподобява на процеса поликондензация. Но за разлика от поликондензационния процес, при полиприсъединяването **не** се отделят нискомолекулни вещества. Затова миграционната полимеризация заема междинно място между поликондензацията и верижната полимеризация.

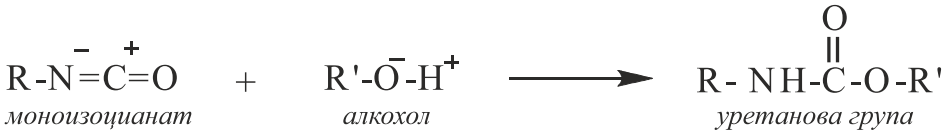
Пример за миграционна полимеризация е получаването на полиуретани. Полиуретаните се получават при взаимодействие на диизоцианати с вещества, които съдържат няколко хидроксилни групи в молекулата си (напр. гликоли, полиестери с крайни

хидроксилни групи и др.). Всъщност уретановата група се получава при взаимодействие на изоцианатни и хидроксилни групи:

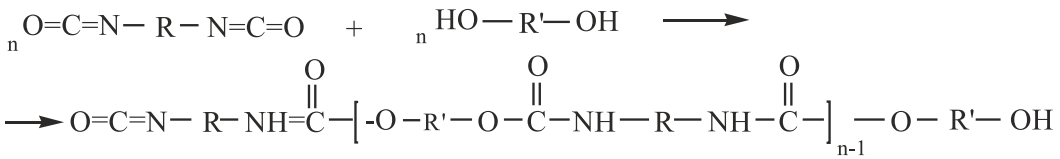


Хидроксилсъдържащите вещества, участващи в реакцията, обикновено съдържат и други реакционноспособни групи, поради което в синтезираните полиуретани са налице още амидни, карбамидни, естерни, етерни групи, също ароматни и алифатни радикали, др.

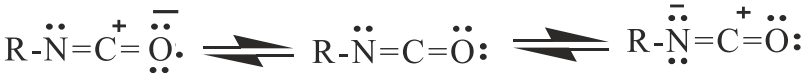
При реакцията на ***моноизоцианат*** с ***алкохол*** се образува продукт, който съдържа уретанова група, но не е полимер:



При взаимодействие на ***диизоцианати*** с ***диоли*** се получават линейни полимери:

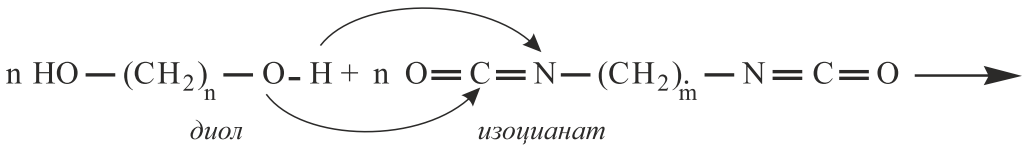


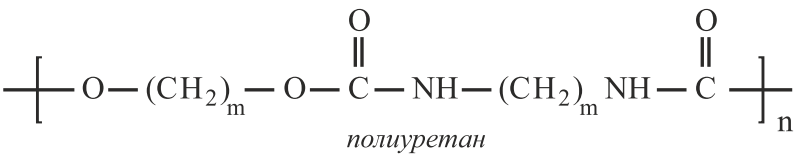
Повечето от химичните отнасяния на полиуретаните се определят от свойствата на изоцианатната група. Тя е силно ненаситена, на което се дължи нейната реактивоспособност с други съединения, както и между самите изоцианатни групи. Реактивоспособността на изоцианатната група може да бъде обяснена с нейната електронна структура:



II. Механизъм на процеса полиприсъединяване

При реакции със съединения, съдържащи активен водород, този водороден атом се присъединява към азота на изоцианатната група, а кислородния атом към въглерода на карбонилната група:





При увеличаване броя на функционалните групи в молекулата на единия или в двата компонента до три и повече, могат да се получат разклонени или омрежени полимери.

Могат да се използват различни диоли (гликоли), попадащи в две основни групи: полиестералкохоли (полиестерполиоли) и полиетералкохоли (полиетери) с крайни ОН-групи.

В последния раздел подробно е разгле-дан процесът на полиприсъединяване на полиуретан, който полимер намира широко приложение в обувната и текстилната промишленост.

Поликондензация

I. Поликондензация - общи понятия

Поликондензацията е степенен процес на взаимодействие на молекулите на два мономера, които съдържат 2 или повече функционални групи. По този начин се образуват полимери, като се отделят странични продукти - НМС (***H_2O, NH_3, алкохоли*** *и др.).*

Най-известната реакция на поликондензация е естерификацията (взаимодействието на киселина с алкохол):

$$R\text{-}COOH + HO\text{-}CH_2\text{-}R' \underset{-H_2O}{\rightleftharpoons} R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}R'$$

При наличие на една функционална група във всяка мономерна молекула реакцията завършва дотук. За да се извърши поликондензация е необходимо мономерната молекула да съдържа най-малко 2 функционални групи, способни да реагират при процеса. Пример адипинова киселина с етиленгликол:

$$HO\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_4\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}OH + HO\text{-}(CH_2)_2\text{-}OH \underset{-H_2O}{\rightleftharpoons}$$

$$\rightleftharpoons HO\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_4\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{HO\text{-}OC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH}$$

$$\longrightarrow HO\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_4\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}(CH_2)_4\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{HO\text{-}(CH_2)\text{-}OH}$$

$$\longrightarrow HO\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_4\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}(CH_2)_4\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OH$$

В резултат на реакцията се образува линеен полимер (полиестер) със състав:

$$HO\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\left[\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_4\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O\text{-}\right]_n\text{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}(CH_2)_4\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OH$$

При поликондензацията протичат познатите процеси - ***амидиране, естерифициране***, но те се извършват многократно и поради това се нар. ***полиамидиране, полиестерифициране***. Получените полимери се различават по състав от изходните мономери.

Описаните реакции са обратими и процесът се нар. **равновесна поликондензация**. Ако полимерът и НМС не реагират по между си в забележима степен и процесът е изтеглен надясно - към образуването на полимер, този процес се нар. **неравновесна поликондензация** (например получаването на полисулфиди е необратим процес).

Ако в процеса на поликондензация участват мономери с 3 и повече функционални групи, се получават пространствено омрежени полимери (протича процес желатинизация). Например, фталов анхидрид (**f=2**) и глицерин (**f=3**).

II. Равновесна поликондензация

1. Изграждане на полимерната верига

Равновесната поликондензация се извършва обикновено при нагряване, използват се катализатори, например при полиестерифицирането се използват киселинни катализатори като бензенсулфонова, фосфорна киселина.

Поликондензацията е степенен процес, извършва се при постепенно взаимодействие на растящата молекула не само с нови мономерни молекули:

$$M_1 + M_1 \leftrightarrow M_2 + M_1 \leftrightarrow M_3 + M_1 \leftrightarrow M_4 + M_1 \leftrightarrow M_5$$

където: M_1 - молекула мономер;
M_2 -молекула димер и т.н.

Поликондензацията може да се представи по следния начин:

$$M_m + M_n \rightleftharpoons M_{m+n} + L$$

където: **L** – нискомолекулно съединение;
m, n = 1,2,3….

2. Разпределение по молекулна маса

Преди да започне процесът поликондензация реакционната смес е напълно хомогенна по отношение на молекулната маса - тя е съставена само от мономери (**n=1**). При поликондензацията взаимодействат молекули с различна степен на полимеризация, което ще доведе до получаване на молекули с различни размери, т.е. до полидисперсен продукт. Но Коршак показва, че при изследваните от него случаи с увеличаване степента на завършеност на реакцията полидисперсността на продукта не се увеличава, а напротив намалява и продуктът става все по-хомогенен по молекулна маса. Според него причината за това е, че наред с реакцията на изграждане на полимерната верига

се извършват и други странични, деструктивни реакции, които водят до изравняване размерите на макромолекулите.

3. Деструктивни реакции при равновесната поликондензация

Деструктивни реакции протичат при всички случаи на равновесна поликондензация. Поликондензацията се извършва при високи температури 150÷250°C в присъствие на катализатори. При тези условия реакционноспособните групи, които има всяка молекула от сместа (карбоксилни, хидроксилни, аминни и др.), могат да реагират и с получените макромолекули и да причинят разграждането им.

Към най-разпространените реакции на деструкция може да се отнесе ***хидролизата*** (под влияние на отделящото се при поликондензацията НМС - например водата)

$$\ldots - O - R - O - OC - R_1 - CO - \ldots + H - OH \rightleftharpoons \ldots - O - R - OH + HOOC - R_1 - CO - \ldots$$

хидролиза

Към реакциите на деструкция, които протичат под влияние на излишъка от единия или другия компонент, се отнасят реакциите на ***ацидолиза, аминолиза, алкохолиза*** и др. Протичат също и **обменни реакции -** те се извършват между макромолекулите и не довеждат до промяна на средната молекулна маса на полимерите. Особено характерни са при полиестерите и полиамидите:

$$\begin{array}{l} \ldots - O\,R' - O - OC - R'' - CO - \ldots \\ \ldots - OC - R'' - CO - O - R' - O - \ldots \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \ldots - O\,R' - O \\ \qquad\qquad | \\ \ldots - OC - R'' - CO \end{array} + \begin{array}{l} OC - R'' - CO - \ldots \\ | \\ O - R' - O - \ldots \end{array}$$

Благодарение на деструктивните реакции се изравняват молекулните маси на полимерите. Установено е, че полимерите с по-голяма молекулна маса търпят по-силна деструкция.

4. Завършване нарастването на полимерната верига

При равновесната поликондензация се получават полимери с не особено голяма молекулна маса (10000÷30000). Причините са различни. С напредването на поликондензацията намалява все повече концентрацията на реакционноспособните функционални групи, което води до намаляване на скоростта на реакцията. Едновременно с увеличаването на количеството на полимера расте и вискозитета на средата, а с това се затрудняват благоприятните срещи между краищата на молекулите, които носят функционалните групи. Поради нарастналия вискозитет се затруднява и отстраняването на НМС, което пък се отразява на равновесието. Освен това при поликондензацията се извършват и химични реакции, които не позволяват да се получат полимери с голяма молекулна маса:

а) химични промени на функционалните групи

Извършват се следните реакции: *декарбоксилиране* (дикарбоксилните киселини се превръщат в монокарбоксилни, неспособни да участват в полимерната верига); *дехидратиране; деаминиране; циклизация.*

Поликондензацията е степенен процес. Той може да се прекъсне на кой и да е стадий чрез понижаване на температурата или чрез внасяне на монофункционални вещества.

б) нестехиометричност на мономерите

Ако реагиращите вещества са взети в стехиометрични количества, тогава се получава полимер с най-висока молекулна маса и реакцията продължава до пълното им изчерпване. Ако в сместа единият компонент е в излишък, реакцията продължава до изразходване на мономера, който е в по-малко количество и молекулната маса е по-ниска.

в) установяване на равновесие между продукта на поликондензацията и отделящия се нискомолекулен продукт

При равновесната поликондензация се получава продукт със задоволителна молекулна маса само ако може да се отстранява ефикасно образуващия се нискомолекулен продукт. Ако той не се отстранява или се отстранява непълно, скоро се установява равновесие между него и главния продукт на поликондензацията и молекулната маса на полимера не нараства повече.

Съществува зависимост на молекулната маса от количеството на нискомолекулния продукт:

$$HOOC - R - COOH + HO - R' - OH \rightleftharpoons HOOC - R - COO - R' - OH + H_2O \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons HO - [- OC - R - COO - R' - O -]_n - H + H_2O$$

Тъй като реакционната способност на функционалните групи не зависи от дължината на веригата, равновесната константа на тази реакция може да се изрази така:

$$k = \frac{[COO][H_2O]}{[COOH][OH]}$$

Средната степен на полимеризация при равновесната поликондензация зависи от 2 фактора:

1) от равновесната константа на реакцията;

2) от остатъчното количество на нискомолекулния продукт.

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{k}{n_w}}$$

III. Кинетика на равновесната поликондензация

Ако при взаимодействието на 2 бифункционални вещества се приема началната концентрация на всяка функционална група за1-ца, а реагиралата й част за време ***t*** се означи с M_t, скоростта на правата реакция $V_{пр}$ (образуването на полимер) ще се изрази с уравнението:

$$V_{пр} = k_{пр}\,[1 - M_t]^2$$

където: $k_{пр}$ - скоростна константа на правата реакция.

Скоростта на обратната реакция ще бъде пропорционална на концентрацията на образуващия се полимер $[M_t]$ и на нискомолекулния продукт $[W]$:

$$V_{обр} = k_{обр} [M_t][W]$$

където: $k_{обр}$ - скоростна константа на обратната реакция.

Общата скорост на реакцията е:

$$V = V_{пр} - V_{обр}$$

В момента на равновесие $V_{пр} = V_{обр}$ или:

$$k_{пр}[1 - M_t]^2 = k_{обр}[M_t][W]$$

$$\kappa_p = \frac{\kappa_{пр}}{\kappa_{обр}} = \frac{[M_t][W]}{[1 - M_t]^2} \Rightarrow [M_t] = \frac{k_p[1 - M_t]^2}{[W]}$$ където: κ_p - равновесна константа.

От това уравнение следва, че в момента на равновесие, количеството на образувалия се полимер ще бъде пропорционално на κ_p и обратнопропорционално на концентрацията на образуващото се нискомолекулно вещество (например вода). За да се увеличи добивът, е необходимо от реакционната система да се отстранява през цялото време образуващото се НМВ. За тази цел се повишава температурата на реакцията, за да се увеличи дифузията, реагиращата смес се разрежда, реакцията се провежда във вакуум и т.н. Използват се също и катализатори и други вещества, които свързват НМ продукти.

IV. Неравновесна поликондензация

При неравновесната поликондензация продуктите на реакцията - полимерът и НМВ - не реагират помежду си в забележима степен и поради това процесът се изтегля практически напълно към образуването на полимер. Тази поликондензация се извършва при не много висока температура, ето защо при нея не протичат в значителна степен деструктивни реакции. Неравновесни са например следните процеси:

1) *Взаимодействие* ***на хлориди на дикарбоксилни киселини*** *с* ***диамини*** *(полиамидиране) и с* ***гликоли*** *(полиестерифициране):*

$$Cl - OC - R - CO - Cl + H_2N - R - NH_2 \xrightarrow[-HCl]{} Cl - OC - R - CO - NH - R' - NH_2 \xrightarrow[-HCl]{}$$

$$\ldots \longrightarrow Cl\text{-}(OC - R - CO - NH - R' - NH\text{-})_n\text{-}H$$

2) *Синтезиране на* ***тиоколи*** *(полисулфидни каучуци) от алкални полисулфиди с мастни дихалогениди;*

3) *Синтезиране на* ***силоксанови каучуци*** *- от дихлорорганосилани.*

V. Начини за провеждане на поликондензацията

1. Поликондезация в стопилка - извършва се ако изходните компоненти са устойчиви на температурата на топене (200-280°C). За предотвратяване на странични реакции процесът се осъществява в атмосфера на инертен газ и завършва във вакуум за по-пълно отделяне на НМС: вода, амоняк, др. След завършване на реакцията и охлаждане полученият полимер застива в твърдата маса с формата на ленти, които се раздробяват.

2. Поликондензация в разтвор - този метод се извършва при по-ниски температури, но не се прилага в промишлени условия.

3. Междуфазова поликондензация - протича на граничната повърхност между две фази. Макар, че и при нея се отделят странични продукти, тя представлява необратим процес. Този начин се осъществява при стайна температура с по-голяма скорост, като получените полимери имат висока молекулна маса.

Полученият полимер се разполага като тънък филм между двете фази. Ако полимерният филм се отстранява непрекъснато, на границата между двете фази се образува непрекъснато ново количество полимер. Ако сместа се разбърква с бъркалка, полимерът се получава във вид на прах, който може да се отдели чрез филтруване. По този начин могат да се получат полиамиди, ароматни полиестери (полиакрилати), полиуретани, също и за промишлено получаване на полиестери на въглеродната киселина (поликарбонати).

Предимствата на междуфазовата поликондензация са следните: извършва се при обикновена температура и е подходяща е за полимери, чувствителни към високи температури; реакцията протича за няколко минути; получават се полимери с висока молекулна маса, без да е необходима стехиометричност на компонентите.

Недостатъци: използват се разредени разтвори и са необходими големи количества разтворител; полимерът съдържа онечиствания, като соли, разтворители и др.; полидисперсността на получения полимер е висока, поради отсъствието на деструктивни и обменни реакции.

Други методи за синтез на полимери. Получаване на пространствено подредени полимери: блокови и присадени съполимери

I. Получаване на блоксъполимери

Посредством методите на блоксъполимеризацията могат да бъдат получени полимери, които да съчетават например в една макромолекула стирен с винилацетат, които се получават при непосредствената съполимеризация на тези мономери.

$$\ldots - \underbrace{\mathbf{A-A-A-A-A-A}}_{\textit{блок A}} - \underbrace{\mathbf{B-B-B-B-B-B}}_{\textit{блок B}} - \underbrace{\mathbf{A-A-A-A}}_{\textit{блок A}} - \ldots$$

Блоксъполимеризацията протича за сметка на крайните функционални групи, с помощта на деструктивни реакции, въвеждане на групи в края на полимерните вериги, способни на разпадане на свободни радикали, реакции на предаване на веригата и др.

Термоеластопластите (TPE) представляват блоксъполимери от 2 вида блокове: едните са *гъвкави (блокове от бутадиен или изопрен)*, а другите блокове са *твърди (*напр. *полистирен),* наречени СБС (стирен-бутадиен-стирен) или СИС (стирен-изопрен-стирен). *Твърдите* блокове играят роля на възли в условно приета пространствена мрежа. Тъй като *твърдите* блокове са малки по обем, те изпълняват и ролята на пълнител. Синтезът на тези полимери е разгледан в последния раздел на учебника.

II. Присадени съполимери

Методите за синтез на присадените съполимери протичат както при блоксъполимеризацията, но активните групи или единичния електрон не се намират в края на веригата, а в средата. Получават се по следната схема:

- образуване на активни центрове;
- нарастване на веригата посредством присадителна съполимеризация;
- прекъсване на веригата.

Степента на разклоненост на полимера е толкова по-голяма, колкото по-висока е скоростта на предаване на веригата в сравнение със скоростта на хомополимеризация.

Един от методите за получаване на присадени полимери е посредством нагряване на целулозата със сернокисел естер.

Каучуците, модифицирани по методите на блоковата полимеризация се характеризират с висока здравина, устойчивост на изтриване, по отношение на атмосферо- и термоустойчивост превъзхождат обикновените каучуци, като техните вулканизати не отстъпват на другите по отношение на еластичността.

При разрушаването на дисулфидните мостове при белтъчните молекули на вълната с помощта на окислители, влакната притежават по-малко свиване отколкото изходната вълна.

Методите на блок- и присадената съполимеризация позволяват да се повиши хидрофобността, хидрофилността, еластичността, износоустойчивостта, адхезията и др., т.е да се получат полимери с предварително зададени свойства.

ПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА:

[1] И. Панайотов, С. Факиров, Химия и физика на полимерите, 2005

[2] Б. Догадкин, Химия на еластомерите, 1978

[3] Р. Евтимова, Химия и физика на синтетичните високомолекулни съединения, използвани в обувната и галантерийна промишленаст, 1981

[4] А. Шур, Высокомолекулярные соединения, 1971

[5] С. Павлов, Н. Чернев, И. Шестакова, А. Касьянова, Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искуственной кожи, кожи и меха, 1966

[6] Е. Джагарова, Технология на каучука, 2000

[7] Т. Владкова, Анализ и изпитване на еластомери, 1997

[8] Н. Дишовски, Ингредиенти за каучукови смеси, 2004

[9] А. Василев, Е. Джагарова, А. Левенсон, Модификация на полимерите, 1979

[10] Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, 1968

[11] К. Мутафчиева, Д. Иванова, Материали за кожарското и обувното производства, 2008

[12] В. Кулезнёв, Смеси полимеров, 1980

[13] Э. Северс, Реология полимеров, 1966 (под редакция А. Малкина)

[14] Д. Кардашов, А. Петрова, Полимерные клеи, 1983

[15] Х. Бечев, Физика на полимерите, 2007

[16] П. Цветков, Технология на обувното и галантерийното производство, 1982

[17] М. Незнакомова, Текстилно материалознание, 2010

[18] М. Пешева, Л. Папазян, Основи на кожарското и кожухарското производство, 1990

[19] Р. Драганова, С. Ненкова, Химия и структура на растителните тъкани, 2002

[20] Р. Дечева, Основи на текстилното облагородяване, 1989

[21] К. Димов, Химия и технология на химичните текстилни влакна, 1960

[22] Б. Вульфхорст, В.Фукин, Б.Бузов, Текстильные материалы производство и строение, 2002

[23] Д. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, 1968

[24] С. Мидлин, Технология производства полимеров и пластических масс на их основе, 1973

[25] В. Воровьев, Технология полимеров, 1971

[26] М. Пешева, Химия и физика на суровата кожа и дъбилните вещества, 1982

[27] Д. Иванова, М. Колева, Технология на кожите - II част, 2013

[28] Р. Бечева, Текстилна химия I част, 2005

[29] С. Енев, Химична технология на текстилните материали, 1979

[30] K. Chawla, Fibrous Materials, 2nd Ed., Cambridge Uni. Press, 2016, ISBN: 9781139342520

[31] K. Sindhy, R. Prasanth, V. Thakur, Medical Applications of Cellulose and its Derivatives: Present and Future; Nanocellulose Polymer Nanocomposites (book), 2014

[32] E. Khor, Biomaterials, 18, 2, p.95-105, 1997

[33] B. D.Rather, A.S. Hoffman, F.J. Shoen, J. Lemons, Biomaterials science – An Introduction to Materials in Medicine, USA ISBN: 0-12-582460-2, 1996

[34] E. Jabbari, M. Khakpour, Biomaterials, 21, p. 2073-2079, 2000

[35] S. Krimm, J. Bandekar, Adv. Protein Chem., 38, p.181, 1986

[36] A. Sionkowska, Current research on the blends of natural and synthetic polymers as a new biomaterials, J. Progress in Polymer Science, 36, p. 1254-1276, 2011

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

[38] Yu Qi, Hui Wang, Kai Wei et al, A Review of Structure Construction of Silk Fibroin Biomaterials from Single Structure to Multi-Level Structures, Int. J. Mol. Sci., 18(3), 237, 2017

[39] Hao Zhang, Lig-Li, et al, Preparation and Characterization of Silk Fibroin as a Biomaterial with Potential for Drug Delivery, J. of Translational Med., 10(1), 117, 2012

EDITORIAL BOARD

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

Prof. Hristo Petrov, PhD, TU - Sofia
Prof. Maya Bogdanova, PhD, NAA - Sofia
Prof. Andreas Charalambus, PhD, TU - Sofia
Prof. Snejina Andonova, PhD, SWU - Blagoevgrad
Prof. Radostina A. Angelova, DSc, TU - Sofia
Assoc. Prof. Anna Georgieva, PhD, UCTM - Sofia
Assoc. Prof. Desislava Grabcheva, PhD, UCTM - Sofia
Assoc. Prof. Stela Baltova, PhD, IBS - Botevgrad
Assoc. Prof. Zlatina Kazlatcheva, PhD, FTT - Yambol
Assoc. Prof. Kapka Manasieva, PhD, VFU - Varna
Assoc. Prof. Rumen Russev, PhD, FTT - Yambol
Assoc. Prof. Krasimir Drumev, PhD, TU - Gabrovo
Dr. Nezabravka Popova-Nedyalkova, NBU - Sofia

FOREIGN SCIENTIFIC COMMITTEE

Prof. Jean-Yves Drean, DSc, UHA-ENSISA-LPMT, Mulhouse, France
Prof. Alenka Majcen Le Mareshal, DSc, UMaribor, Slovenia
Prof. Dr. Yordan Kyosev, DSc, TU-Dresden, Germany
Prof. Goran Demboski, PhD, U "Ss. Cyril and Methodius" - Skopje, N Macedonia
Assoc. Prof. VU Thi Hong Khanh, PhD, HUST - STLF, Vietnam
Prof. Saber Ben Abdessalem, PhD, ENI-Monastir, Tunisie

INFORMATION FOR AUTHORS

RULES FOR DEPOSITING AND PUBLISHING ARTICLES

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

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

General style and layout

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

Title of a manuscript should not exceed 120 characters.

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

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

Key-words should be within 4-6 items.

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

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

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

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

Footnotes should be avoided.

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

ТЕКСТИЛ И ОБЛЕКЛО

НТС по текстил, облекло и кожи

www.tok.fnts.bg

ISSUE 3/2020

CONTENTS

UDC

678 POLYMERS IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION. GENERAL CONCEPTS ABOUT POLYMERS AND METHODS OF SYNTHESIS
Darina Zheleva 75

Subject area. The papers reflect developments and solutions in textile science and practice. They refer to one of the UDC topics:
33, Economics. Economic sciences.
377, Special Education. Vocational education. Vocational schools.
378, Higher Education / Higher Education Institutions.
677, Textile Industry. Technology of textile materials.
678, Industry of High Molecular Substances. Rubber industry. Plastic industry.
687, Tailoring (apparel) Industry.
745/749, Applied Art. Art Crafts. Interior. Design.
658.512.23, Artistic design (industrial design).

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

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

Bank account:
Scientific Engineering Union of Textile, Garment and Leathers
VAT identification number: BG 121111930
Account IBAN: BG43 UNCR 9660 1010 6722 00

Prepress and Printing:
COMPASS AGENCY Ltd.

FEDERATION OF THE SCIENTIFIC ENGINEERING UNIONS IN BULGARIA
VOCATIONAL TRAINING CENTRE
108, G.S. Rakovski Str
1000 Sofia, Bulgaria
tel.: +359 2 987 63 29
GSM: +359 878 703 618
e-mail: cpofnts@gmail.com
www.learning-fnts.com

EM

by EDOARDO MIROGLIO