

ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО ОБЩИ ПОНЯТИЯ ЗА ФИЗИЧНИ, ФИЗИКОХИМИЧНИ И МЕХАНИЧНИ СВОЙСТВА НА ПОЛИМЕРИТЕ АГРЕГАТНО, ФАЗОВО И ФИЗИЧНО СЪСТОЯНИЕ НА ПОЛИМЕРИТЕ. ОСОБЕНОСТИ НА АМОРФНОТО И КРИСТАЛНОТО СЪСТОЯНИЕ НА ПОЛИМЕРИТЕ

doi: 10.53230/tgm.1310-912X.2020.0005.01

Дарина Желева

Химикотехнологичен и Металургичен Университет,
катедра Текстил и кожи, бул. Кл. Охридски 8, 1756 София, България
jelevad@uctm.edu

РЕЗЮМЕ

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

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

POLYMERS IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION GENERAL CONCEPTS FOR PHYSICAL, PHYSICOCHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS. AGGREGATE, PHASE AND PHYSICAL CONDITION OF POLYMERS. FEATURES OF THE AMORPHOUS AND CRYSTAL STATE OF POLYMERS.

Darina Zheleva

University of Chemical Technology and Metallurgy,
Department of Textiles and Leather, Kl. Ohridski Blvd. 8, 1756 Sofia, Bulgaria
jelevad@uctm.edu

ABSTRACT

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

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

Част II: Общи понятия за физични, физико-химични и механични свойства на полимерите

Агрегатно, фазово и физично състояние на полимерите.

Особености на аморфното и кристалното състояние на полимерите.

Изучаването на физико-химичните и механичните свойства на полимерите е невъзможно без познаването на различните състояния - агрегатно, фазово, физическо, в което се те намират в зависимост от външните условия и междумолекулните им взаимодействия.

I. Характеристика на агрегатните състояния

1) Газообразно състояние;

2) Течно състояние;

3) Твърдо състояние

Полимерите се характеризират с наличие на много големи сили на междумолекулно взаимодействие, чиято големина многократно превишава енергията на връзките между отделните атоми в молекулата (например, енергията на ковалентната връзка между въглеродните атоми е $\sim 293 \text{ kJ/mol}$). Именно тези големи сили на междумолекулно взаимодействие в полимерите обуславят съществуването им в 2 агрегатни състояния - течно и твърдо. Полимерите не преминават в газообразно състояние, тъй като енергията (Е) на междумолекулното взаимодействие е по-голяма от Е на химичната връзка (при полиетилен Е на междумолекулното взаимодействие достига $419\text{-}838 \text{ kJ/mol}$ при полимеризация 100). Преди да се изпарят полимерите, настъпва при тях термична деструкция.

II. Характеристика на фазовите състояния

В основата на понятието фазово състояние лежи термодинамичното понятие за фаза. Различават се кристална, течна и газообразна фаза с различни термодинамични характеристики.

Фаза - еднородна област, заемаща известна част от пространството, притежаваща разделяща повърхност и различаваща се от другите фази по състав или термодинамичен потенциал, или по двете заедно.

Именно принципът на взаимното разположение на молекулите е заложен в основата на разделянето на полимерите по фазово състояние.

1) **Газообразно фазово състояние** - липсва каквато и да е подреденост във взаимното разположение на частиците, тъй като енергията на топлинното движение е по-голяма от Е на тяхното взаимодействие.

2) **Течно фазово състояние** - наблюдават се асоциати (подредени области на молекули), разположени близко един до друг и които възникват в резултат на по-големите междумолекулни сили. Вътре в тях съществува известна подреденост, която се разпространява на разстояния, съизмерими с размерите на самите молекули. Нарича се близък порядък във взаимното разположение на молекулите.

От гледна точка на фазовото състояние редица твърди по агрегатно състояние вещества се разглеждат като течности, т.е. твърди вещества, които се характеризират с близък порядък във взаимното разположение на молекулите и нямат кристален строеж, се намират в **течно фазово състояние** и се нар. **аморфни**. Така, в течное фазово състояние могат да се намират вещества, притежаващи две агрегатни състояния - течно и твърдо.

3) **Твърдо фазово състояние** - най-съвършената структурна организация - строго разположение на градивните частици на големи разстояния, т.е. наличието на **далечен порядък** във взаимното разположение на молекулите. Твърдото фазово състояние съвпада с **кристалното състояние** на веществата. Доказано е, че полимерите могат да образуват добре изразени кристали. Те могат да съществуват в 2 фазови състояния - аморфно (течно) и кристално (твърдо). Друга особеност на полимерите е, че в един и същи полимер могат да съществуват едновременно и аморфно и кристално фазово състояние, поради което се въвежда понятието "степен на кристалност". Тази величина показва каква част от общото количество полимер е кристализирала. Въз-

можно е да се наблюдава т.нар. фазов преход - преминаване от едно фазово състояние в друго. Познаването на тези две състояния има голямо значение за разбиране поведението на полимерните съединения в различните физико-химични и механични процеси на преработка. Полимерните вещества, превърнати в изделия, всъщност съществуват и се използват в едно от двете фазови състояния.

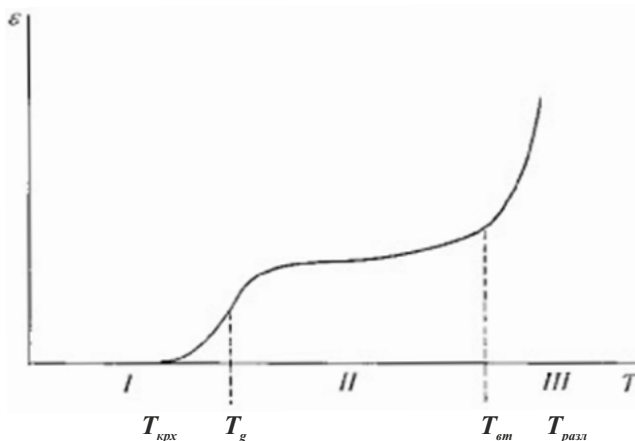
III. Физични (деформационни) състояния

Един от основните методи за характеризане на физичното (деформационно) състояние на полимерите представлява изследването на тяхната способност към деформация в широк температурен интервал (деформация - е всяко изменение на формата или обема под действие на външни сили). Биват обратими и необратими (остатъчни). При обратимата деформация - след отстраняване на външните сили първоначалната форма на тялото напълно се възстановява. Такива материали се нар. *пъргави* или *еластични*, а деформацията - еластична. При остатъчната (пластична) деформация - придобитата форма се запазва и след прекратяване действието на външните сили. Материалите се нар. *пластични*. Най-често се наблюдават и двата вида деформация. При висока температура и големи външни сили настъпва преход на еластичната деформация в пластична. Това явление лежи в основата на методите за формуване на изделия.

В зависимост от условията **аморфните полимери** могат да се намират в 3 физични (деформационни) състояния:

1. *Стъкловидно*
2. *Вискоеластично*
3. *Вискозно-течно*

Графическото изображение на зависимостта на деформацията ξ от температурата T °C носи наименованието **термомеханична крива** (Фигура 2). Тези криви много добре илюстрират 3-те физични състояния на аморфните полимери и техните преходи:



Фигура 2 Термомеханична крива на полимер
 ϵ - деформация; $T_{крх}$ - температура на крехкост; T_g ($T_{вс}$) - температура на встъкляване;
 $T_{вт}$ - температура на втечняване (топене); $T_{разл}$ - температура на разлагане
 I - стъкловидно състояние; II - вискоеластично състояние; III - вискозно-течно състояние

IV. Аморфно състояние. Структура и морфология на аморфните полимери

Аморфното състояние обхваща трите области - стъкловидно, вискоеластично и вискозно-течно, гелове и разтвори. Характерният за аморфните полимери близък порядък във взаимното разположение на макромолекулите обуславя всъщност съществуването на т.нар. **надмолекулни структури**. Съществуват два начина за образуване на надмолекулни структури в аморфните полимери. Ако макромолекулите са достатъчно гъвкави, то те могат да се нагъват в сферични частици, нар. **глобули**. Това е първият вид надмолекулна структура. Макромолекулните вериги с глобулна или изпънати вериги, събрани в снопове, се нар. **пачки**. Това е вторият вид надмолекулно образуване в аморфните полимери.

При съответни условия може да настъпи преход от глобулни в линейни макромолекули. Сноповете могат да агрегират в по-крупни структури - **фибрили**. Тези структури възникват при полимери при $t^\circ < T_g$, с много твърди вериги и с много силни междумолекулни взаимодействия. Според други учени се наблюдават дребни кълбовидни образувания, нар. **домени**, като макромолекулите имат

надиплена конформация. При $t^{\circ} > T_g$, се появява молекулна подвижност и агрегиращите се успоредни вериги добиват възможност да се сливат в т.нар. **ивични структури**, характерни за каучуците.

V. Кристално състояние на полимерите

Кристалното състояние е второто състояние, в което съществуват полимерите. Кристали могат да възникнат между T_g (температурата на встъкляване) и T_m (температурата на топене). Скоростта на образуване на кристална фаза в даден полимер зависи от 2 фактора:

1) *скорост на образуване на центрове на кристализация, т.нар. зародиши;*

2) *скорост на нарастване на зародишите* - зависи от температурата.

Кристализацията се съпровожда с изменение на механичните свойства на полимера, а също и на някои термодинамични свойства (относителен обем, топлемост, ентропия, вътрешна енергия). При завършване на кристализацията в полимерното вещество възникват множество различни морфологични форми на кристални надмолекулни структури:

- **ламели** - пластинчати кристали;

- **сферолити** - образуват се при бърза кристализация, представляват специфични двойно пречупващи агрегати от кристали, растящи от един център;

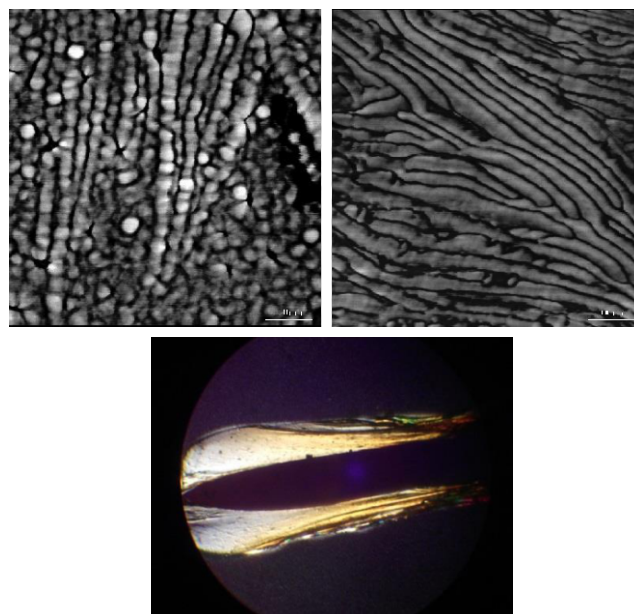
- **монокристали** - образуват се при бавна кристализация, имат пирамидална структура и са свързани по между си посредством върховете на пирамидите;

- **фибрили** - имат влакнест строеж. Естествените полимери - влакнестите белтъци (колаген, кератин, фибрион, целулоза) също имат фибрилярна структура. Интересно е, че в природните полимери с влакнест строеж не се наблюдава тенденция към образуване на сферолити, докато фибрилите в синтетичните полимери представляват основа за нарастване на сферолити.

Приема се, че ламелите, монокристалите и сферолитите се образуват от нагънати вериги от макромолекули.

За синтетичните полимери е характерно голямо разнообразие от морфологични форми на кристални структури (**Фигура 3**), като някои

от тях могат да съществуват едновременно в един и същи образец. Доброто познаване на разгледаните фазови и физически състояния, в които могат да съществуват естествените и синтетичните полимери има съществено значение за тяхната правилна употреба в различни технологични области. Така например, необходимо е да се знае, че поливинилхлоридът (PVC), който при обикновена температура съществува в стъкловидно физично състояние, т.е. той е типична пластмаса, не може да бъде използван за изготвяне на ходила за обувки, без да бъде подходящо пластифициран, за да премине от пластично във вискоеластично състояние (ВЕС). В това състояние той е устойчив на многократно огъване, на което са подложени ходилата при експлоатация.



Фигура 3 Видове кристални структури

Физични състояния на полимерите:
стъкловидно,
вискоеластично и вискозно-течно.
Температурни преходи.

I. Стъкловидно състояние на полимерите

Стъкловидното състояние е едно от трите физични (деформационни) състояния на полимерите. На всяко от трите физични

състояния на полимерите съответства област на технологично приложение. Така например, производството на текстилни влакна, лакове и др. се нуждае от полимери в стъкловидно състояние, а каучуковата промишленост изисква полимери, които са във високоеластично състояние във възможно по-широк температурен интервал. Всички процеси на технологична преработка на полимерите налагат довеждането на полимера до течливо състояние, т.е. вискозно-течно състояние, което се постига или с повишаване на температурата или посредством разтваряне.

Стъкловидното състояние се намира в температурната област между $T_{крх}$ (температура на крехкост) и T_g (температура на встъкляване) (*Фигура 2*); деформациите са малки и техните стойности са пропорционални на температурата. Полимерът в това състояние се отнася като обикновено твърдо тяло. Тъй като много полимери при $t < T_g$ са прозрачни и крехки подобно на силикатните стъкла, това състояние се нар. **стъкловидно**.

Основна характеристика на стъкловидното състояние е T_g , която зависи преди всичко от химичния състав и строеж на полимера. Между T_g и T_m (температурата на топене) се освобождава някакъв вид движение на елементите на веригата. Условно избраната "средна" температура (по-точно интервал), при която полимерът се втвърдява, се нар. **температура на встъкляване T_g** .

Стъкловидното състояние се характеризира с неголеми по стойности деформации с еластичен характер - след прекратяване на действието на външните сили деформираното тяло напълно възстановява първоначалната си форма. С други думи, синтетичните полимери, намиращи се в стъкловидно състояние се деформират като обикновените нискомолекулни тела.

Необходимо е да се отбележи още една характерна температура при полимерите в стъкловидно състояние - т.нар. **температура на крехкост $T_{крх}$** . Това е температура, при която полимерът се разрушава при възникване на много малка по стойност деформация. При полимерите се наблюдава съществена разлика между T_g и $T_{крх}$, което ги отличава от нискомолекулните стъкла. При процеса на встъкляване на полимерните макромолекули,

множество отделни техни части (сегменти) остават в подвижно състояние, т.е. имат известна възможност за преместване, макар и с малка скорост.

Необходимо е да се отбележи, че в процеса на встъкляване, т.е. преминаване от течено в стъкловидно състояние, фазовото състояние на веществото не се мени. Стъкловидното състояние е характерно за пластмасите, намиращи се при обикновена t° (20°C). При полимер с гъвкави вериги (каучук) е необходимо да бъдат фиксирани повече кинетични звена от молекулите му за да бъде приведен в стъкловидно състояние. Стъкловидното състояние е характерно и за влакнообразуващите полимери (влакната).

II. Вискоеластично състояние на полимерите

При това физично състояние на аморфните полимери доминиращ вид деформация са големите и обратими еластични (вискоеластични) деформации, обусловени от гъвкавостта на дългите линейни макромолекули. Най-добре са проявени при омрежените (вулканизирани) каучуци.

Температурният интервал, в който полимерът се намира във вискоеластично състояние (**ВЕС**) е разположен между T_g и $T_{вт}$ (*Фигура 2*). **Температурата на втечняване $T_{вт}$** е температурата, над която става необратимо преместване на веригите на полимера или течене. В този интервал на ВЕС сегменталната подвижност на макроверигата става толкова голяма, че структурата на полимера не успява да се преустрои съгласно външните въздействия, както това се наблюдава при нискомолекулните течности.

Гигантските макромолекули при обикновена температура са малко подвижни и затова вискоеластичността не може да се определи от подвижността им. Известно е, че равновесната степен на гъвкавите макровериги е кълбовидната. Ако с помощта на външни сили тези вериги се изпънат, то топлинното движение на звената от веригата ще противодейства на външните сили. Това противодействие е незначително и веригите се изпъват, следователно тялото се деформира. След снемане на натоварването макроверигите се

връщат в изходното си състояние, т.е. нагъват се във вид на кълбо и изходната форма и дължина се възстановяват. При това (в идеални условия) става преместване само на малки участъци от веригите, без забележимо придвижване на веригите като цяло, т.е. течение на материала не се наблюдава.

Практически гъвкавостта на макромолекулите в значителна степен зависи от силите на междумолекулното привличане. За изменение на конформацията на верижните молекули е необходимо време, чиято продължителност зависи от силите на взаимодействие, от подреждането и от температурата. Вследствие на това високоеластичната деформация (ВЕД) протича във времето и се характеризира с цял комплекс релаксационни процеси. Релаксацията е процес на установяване на статистическо равновесие в системата.

Някои полимери, намиращи се в стъкловидно състояние при повишаване на температурата не преминават във високоеластично състояние, а текат или се разлагат. Това е свързано с извънредно големите сили на взаимодействие, което може да бъде преодоляно едва при температури, много близки до $T_{вт}$ и тогава се наблюдава само течение на материала.

Неполярните полимери с голяма гъвкавост на веригите и малко междумолекулно взаимодействие при обикновена t° се намират във ВЕС (това са различните видове каучуци). При силно полярните полимери, притежаващи големи сили на взаимодействие ВЕС може да бъде достигнато само при високи t° .

При обикновена t° в стъкловидно състояние могат да се намират без изключение всички полимери, докато ВЕС е характерно само за каучуците.

III. Вискозно-течно състояние на полимерите

Това състояние се характеризира с големи необратими (пластични) деформации, възникващи под действие на механични напрежения и развиващи се във времето. Вискозно-течното състояние се проявява в температурния интервал между $T_{вт}$ и $T_{разл}$ (температура на разлагане) (*Фигура 2*). Условно избраната "средна" температура (по-точно интервал), при който полимерът придобива способност към

големи необратими деформации (течение), се нар. **температура на втечняване $T_{вт}$** .

Течливостта на полимерите се използва за изготвяне на филми, влакна (при процеса влакнообразуване), смесване с други ингредиенты и др., а за обувната технология - при химическите методи за изготвяне на обувни изделия (гореща вулканизация, леене под налягане, леене без налягане и др.).

Ако при нискомолекулните течности при процеса на течение се наблюдава един мигновен акт на прескачане на молекулата като цяло от едно равновесно състояние в друго, то молекулата на полимера като цяло не е способна да извърши това прескачане, защото съществуващите празнини не са достатъчно големи да се вмести цялата макромолекула и освен това е необходима огромна енергия. Именно в резултат на последователно преместване на отделни сегменти от веригата, се премества (дифундира) цялата макромолекула, като направлението на придвижване зависи от външната сила.

Тъй като при това макромолекулата е принудена да се огъва, т.е. да променя формата си, то целия процес се осъществява във вид на преход от едно конформационно състояние в друго. Течливостта на течностите, в това число и полимерните стопилки е обратнопропорционално на техния вискозитет. Вискозното течение на полимерите е свързано и с високоеластични деформации. Поради това е трудно да се раздели истинската необратима деформация от закъсняващата ВЕД (високоеластична деформация), сумата от които представлява стойността на привидната остатъчна деформация или т.нар. пълзене на материалите. Тази особеност при теченето на полимерите трябва непременно да се отчита в процеса на формуването на изделията. Всъщност формуването е възможно благодарение на пълзенето (течливостта) на полимерите при въздействие на големи външни сили (налягане). В този случай привидната остатъчна деформация се достига благодарение на наличието на ВЕД, вследствие на което формуваните изделия (например обувните ходила) могат лесно да загубват формата си при нагряване или просто с течение на времето. Оттук следва извода, че формуването на полимерите трябва да се извършва при режим, осигуряващ необратима деформация.

При формуване на изделията непременно трябва да се отчита релаксационния характер на ВЕД и тя трябва да се намалява. Ускоряването на релаксационния процес, водещ до намаляване на ВЕД се постига при повишаване на температурата. Всичко това трябва да се има предвид при технологичната преработка на полимерите.

Гъвкавост на макромолекулните вериги. Релаксационни процеси. Зависимост напрежение - деформация.

I. Гъвкавост на макромолекулните вериги и тяхната връзка с физико-механич- ните свойства на полимерите

Основна отличителна черта на полимерите е, че те са изградени от огромни, линейни, разклонени или омрежени вериги, което им придава свойства, принципно различни от тези на нискомолекулните съединения. Линейните макромолекули представляват много гъвкави образувания. Макромолекулите се характеризират с огромна дължина, но с напречно сечение, съизмеримо с това на обикновените молекули, като отношението на дължината към напречното им сечение достига стотици или хиляди, и имат отнасяния на гъвкаво тяло.

Гъвкавостта представлява съвкупността от устойчиви конформации, които образува молекулата, съответстващи на минимална енергия.

Установено е, че молекулите на кое и да е вещество извършват три вида движения:

- *постъпателно;*
- *въртеливо (ротационно);*
- *вибрационно.*

Гъвкавостта на верижните макромолекули е обусловена от вътрешното въртене и въртеливите трептения на звената, наред с големите молекулни маси и това отличава високомолекулните съединения от НМС, включвайки цял комплекс от свойства. В твърдите нискомолекулни тела топлинното движение се свежда до трептене на целите молекули или съставните им групи от атоми; в течностите, които се състоят от неголеми молекули, трептенето на молекулите се свежда до установяване на временни равновесни положения и посредством прескачания от едно

равновесно положение в друго. При газовете топлинното движение се осъществява за сметка на хаотичното постъпателно и въртеливо движение.

Поради това, че макромолекулите не могат да се придвижват едновременно, отделни участъци от веригата са способни да се преместват без изменение на положението на отдалечените им части. Затова е необходима по-малко енергия и се осъществява благодарение на гъвкавостта на макромолекулите.

Участъкът от полимерната верига, който в елементарния акт на топлинно движение, се премества като едно цяло, се нарича **сегмент**. Сегментът не е реално съществуваща, а еквивалентна величина.

Постоянното безпорядъчно изменение на макромолекулата, взаимния преход на конформациите една в друга прилича на топлинното движение на газовите молекули и на течностите.

При реалните макромолекули не съществува само свободно въртене, но и всеки атом от веригата извършва въртеливи трептения по отношение на съседните. Гъвкавостта може да бъде:

1. Термодинамична (равновесна) гъвкавост - способността на макромолекулата да се нагъва до определена конформация под действието на вътрешно молекулното (микробрауново) движение. Тя се определя от разликата в енергиите на две крайни състояния - ΔU . Следователно термодинамичната гъвкавост е онази, която характеризира степента на нагъване на макромолекулата под формата на кълбо.

2. Кинетичната (механичната) гъвкавост - мярката за гъвкавостта е **кинетичния сегмент** - най-малкият участък от полимерната верига, който е в състояние да променя формата си под действие на външно поле. Големината на кинетичния сегмент зависи от условията на въздействието - време, скорост и др. Например, колкото е по-голям сегментът, толкова повече време е необходимо за пренареждане на сегментите в съответствие с външното силово поле.

Гъвкавостта на макромолекулите е един от основните признаци за разделяне на полимерите в следните групи:

1. Каучукоподобни полимери (еластомери);

2. пластмаси;
3. влакнообразуващи полимери (влакна).

Една от най-важните за техниката прояви на кинетичната гъвкавост е свързана с протичането на *ориентационни процеси*. Ориентирането на структурните елементи се осъществява чрез преместването им един спрямо друг. Тези процеси са характерни за влакната. Друга проява на термодинамичната гъвкавост в кондензираните полимерни системи е свързана с процесите: *кристализация, топене и разтваряне*.

II. Релаксационни процеси

Релаксационни процеси в широк смисъл на думата се нар. процеси на преминаване от едно равновесно състояние в друго.

Преходът на системата от едно в друго равновесно състояние се извършва във времето, нар. *време на релаксация*. То зависи от размера на макромолекулите.

Ако към лента от аморфен полимер се окачи някаква тежест (приложи се натоварване), в началото протича моментално, но незначително удължение. След това удължението нараства, при това отначало бързо, а после все по-бавно.

Първата почти мигновена деформация се обуславя от това, че под действие на външни сили отделни групи от атоми се извеждат от тяхното равновесно състояние и по този начин незначително се отместват. Извършената при това удължение работа се превръща в потенциална енергия. Това е същото незначително обратимо деформиране както при твърдо нискомолекулно тяло (деформация на Хук). Следващият по-бавен процес отговаря на вискоеластичната деформация (ВЕД). Нейното осъществяване е свързано с разгъването и изпъването на отделни кълбовидни макромолекули, при това без да се променя центъра на тежестта на всяка верига, т.е. без преместване на молекулите като цяло. Този процес съответства на вискозното течение. Наличието на вътрешно- и междумолекулни взаимодействия възпрепятства протичането на тези процеси и за осъществяването на деформацията е необходимо време. Повишаването на температурата увеличава топлинното движение и ускорява изпъването и придвижването на гъвкавите макровериги.

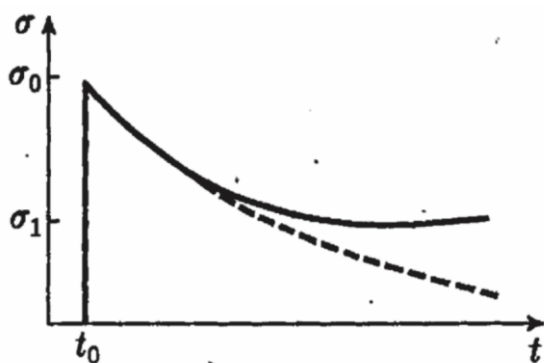
Осъществяването на деформацията се дължи на два основни процеса:

- *изпъване на макроверигите под действие на външни сили;*
- *вискозно течение.*

След прекратяване на външното въздействие се наблюдава неголямо понижение на деформацията (свиване на образца), след което започва бавно свиване. При това удължението, предизвикано от преместването на макромолекулите в процеса на вискозното течение, остава неизменно, тъй като липсват необходимите сили, които биха върнали преместилите се макромолекули в изходните им положения. Вискозното течение води до необратимо изменение във формата на тялото.

Що се отнася до дела в крайната деформация, свързан само с изпъването на макромолекулите, след снемане на натоварването започва обратно нагъване под действие на топлинното движение на сегментите в макромолекулата, т.е. връщане на изходната форма (обратима деформация). Релаксационният процес на свиване на образца след прекратяване на механичното въздействие също се нар. еластично последствие, тъй като протича аналогичен процес на установяване на равновесието, но под действието на топлинното движение на сегментите в макромолекулите. При омержен полимер, поради наличието на пространствена мрежа, свързваща всички макромолекули в едно цяло, то независимото придвижване на отделната молекула е изключено. Следователно не е възможно вискозно течение, без да се разруши материалът.

Друго релаксационно свойство е **релаксация на напрежението (Фигура 4)**. Ако бързо се разтегне един образец от аморфен полимер до определена дължина, то механичното напрежение за поддържане на тази дължина с течение на времето непрекъснато ще намалява. Очевидно при бързото разтягане структурата на образца не успява да се измени съгласно външните въздействия, тъй като верижните молекули не могат мигновено да се разгънат или да се преместят една спрямо друга. Тази бърза деформация е свързана повече с промяна на разстоянието между частиците.



Фигура 4 Крива на релаксацията на напрежението

Релаксацията на напрежението подобно на еластичното последствие се развива толкова по-бързо, колкото е по-висока температурата и колкото са по-слаби междумолекулните въздействия, които се определят от химичния строеж на полимера.

Освен релаксацията на деформацията при определени условия за експлоатацията на изделия от полимерни материали съществено значение има релаксацията на напрежението в тях, особено при формуването на изделията. Релаксацията на напрежението представлява всъщност намаляване на напрежението с течение на времето при постоянна деформация. Ако бъдат подложени на деформиране детайли от полимери (например, хромово издъбена естествена кожа) с цел формуване (например сая върху калъп) в детайлите възниква определено напрежение и се развива деформация, осигуряваща пълно обхващане на калъпа от саята. Ако тази деформация бъде запазена постоянно посредством закрепване на саята към табана, след известно време материалът преминава в ново равновесно състояние благодарение на структурни промени в него. В резултат на това след снемане на калъпа той запазва новопридадената му форма - саята става формоустойчива.

III. Зависимост напрежение-деформация

За употребата на полимерите в практиката е важно да се знае тяхното отнасяне преди всичко спрямо механични натоварвания. При това за установяване на закономерностите, свързани с големината на натоварването, приложено към полимерния образец, се въвежда понятието "структурен елемент на деформация". Под

това понятие се разбира такъв елемент от структурата на образца, който участва в деформацията като единно цяло. При едни полимери това е отделната верижна молекула, при други - агрегат от макромолекули (надмолекулна структура), за трети - елемент, обединяващ няколко агрегата (надмолекулна структура от по-висок порядък).

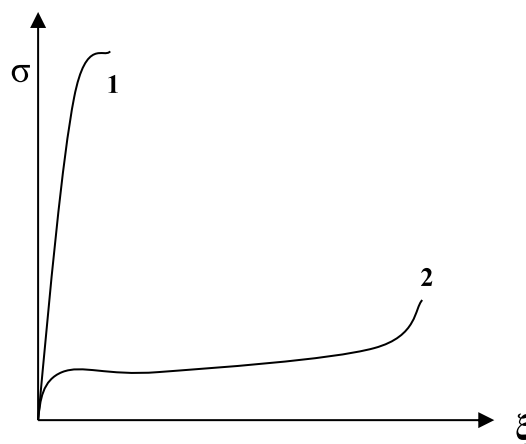
При опъване, деформацията на образците често се изразява с тяхното относително удължение. Ясно е, че силата, приложена за деформиране на образца, предизвиква в него съответно напрежение. Процесите, които протичат в полимерните образци са свързани с времето и са известни като релаксационни процеси. При малки деформации промяната не зависи от времето. В този интервал съществува линейна зависимост между натоварването и деформацията. При малки деформации промените в каучука се подчиняват на закона на Хук:

$$\sigma = E\xi$$

където σ - напрежението; ξ - относителното удължение;

E - модул на еластичност (модул на Юнг)

Именно зависимостта между тези две величини - напрежението σ и деформацията ξ е т.нар. **деформационна крива (Фигура 5)**, която се явява най-нагледната характеристика на отнасянията на даден полимер при определени условия.



Фигура 5 Зависимост напрежение-деформация при различни температури

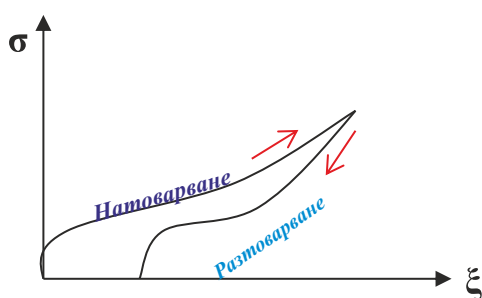
1 - кривата се отнася за полимер при температури, значително по ниски от T_g - полимерът показва крехко разрушаване при много малки удължения;

2 - кривата се отнася за полимер при температури по-високи от T_g - полимерът се разрушава при много големи удължения, следователно той е каучукоподобен.

IV. Еластичен хистерезис

Ако се приложи към образец от аморфен полимер известно напрежение и преди да стигне до равновесно положение, образецът се освободи от приложената сила, започва връщане към първоначалната форма.

От кривата напрежение-деформация, свързана с натоварването, не съвпада с кривата, свързана с разтоварването. Описаното явление се нар. *еластичен (механичен) хистерезис* – хистерезисна примка (*Фигура 6*).



Фигура 6 Хистерезисни криви

Колкото по-бавно се натоварва и разтоварва образца, толкова по-близки една до друга ще бъдат двете клонки. Същата картина се наблюдава и при бърза и екстремно нарастване и спадане на σ .

Площта на хистерезисната примка (хистерезисната загуба) е право пропорционална на плътността на енергията. Тази част от механичната енергия, която се губи във вид на топлина, се нар. механична загуба. Механичната загуба се определя от големината на хистерезисната примка.

**Кристализационни процеси
при полимерите.**

**Ориентационни явления.
Анизотропия на свойствата**

I. Кристализационни процеси при полимерите

Голям брой полимери, например полиетилен, полиетилентерефталат, изотактен полистирен и др., при охлаждане на техните стопилки или нагряване при подходящи температури те кристализират.

Кристализацията на полимерите принадлежи към онези самопроизволни процеси, осъществяването на които става с намаляване на ентропията S , тъй като нараства подредеността на системата и с понижаване на свободната енергия на системата съгласно уравнението:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$$

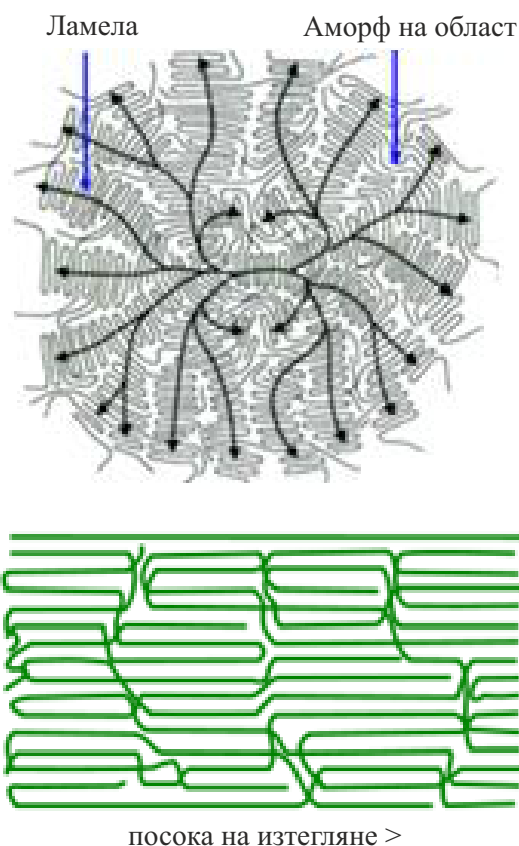
Възникването на кристални структури е възможно само ако са налице три условия:

- регулярност в строежа на верижните молекули;
- плътност на опаковката, свързана с подходяща геометрична форма на веригите;
- гъвкавост /сегментална подвижност/ на макромолекулните вериги.

* Механизъм на кристализация

За прехода от аморфна в кристална фаза първо се създават кристални зародиши. Зародишите стават устойчиви, т.е. способни към растеж, едва след достигане до определени размери (критичен размер), а растежът на зародиша до този размер е съпроводен с повишаване на свободната енергия на системата. Кристали могат да възникнат между T_g (температура на встъкляване) и T_m (температура на топене). Скоростта на образуване на кристална фаза в даден полимер зависи от два фактора:

- Скорост на образуване на центрове на кристализация, т. нар. зародиши. Процесът на образуване на зародиши може да бъде хомогенен, когато зародишите възникват спонтанно вследствие на агрегиране на молекулите при $t < T_m$. Процесът може да бъде хетерогенен - зародишите могат да бъдат случайно попаднали примеси.
- Скорост на нарастване на зародишите - зависи от температурата.



Фигура 7 Формиране на кристални фази в полимери

Процесът кристализация включва 3 периода:

1-ви период → **индукционен** - време, необходимо зародишите да достигнат кристални размери;

2-ри период → **първична кристализация** - нарастването на сферолитите и другите кристални структури;

3-ти период → **вторична кристализация** - бавно подобряване подредеността на на вече възникналите надмолекулни структури.

При завършване на кристализацията в полимерното вещество възникват множество различни морфологични форми на кристални надмолекулни структури: ламели, сферолити, монокристали, фибрили. Полимерните кристали обикновено се наричат кристалити (малки кристали).

При микроскопски изследвания е наблюдавана област, в която започва кристализацията на хлоропреновия каучук. От пластинчатата структура възниква малка фибрила, явяваща се зародиш на бъдещ сферолит. В следващият

етап става пълно превръщане на пластинчатата структура във фибрилна и възникване на неоформени още сферолити.

При деформация на кристален полимер, например при неговото удължение, протича разрушаване на кристалната структура. В резултат на механично въздействие сферолитната структура преминава във фибрилна, т.е. макромолекулите се изтеглят и ориентират по посока на механичното въздействие и дефектите изчезват. Степента на кристализация нараства. В резултат на образуването се фибрили се подобряват механичните свойства на полимерите по направление на ориентацията на макромолекулите.

Способността на полимера да кристализира има съществено значение за провеждане на ориентационното изтегляне и следващите преработки на химичните влакна. От значение е не само наличието на кристална структура в готовите влакна, но и скоростта на кристализация на полимера в условията на формуване и възможностите за регулирането ѝ.

Голяма част от търговските пластмаси и влакна имат кристална структура. Такива са полиетиленът, който се използва за фолио за различни типове опаковки, контейнери за вода и разтворители (например бутилки); полипропиленът, от който се произвеждат силно деформируеми въжета, намиращи приложение в морската индустрия, полиамидите (найлоните) и полиестерите, които се използват едновременно като пластмаси и като влакна. Такава структура има и целулозата, намираща приложение в текстилната промишленост както в нативно състояние (памук), така и в модифицирано състояние (вискоза или изкуствена коприна).

II. Ориентационни явления при полимерите. Анизотропия на свойствата

По-голяма част от кристалитите и частично кристалните полимери представляват ориентирани системи. Такива са влакната и ципите (филмите). Ориентираното състояние се характеризира с това, че ориентациите на всички кристалити в тялото са взаимосвързани, така че образуват определена **текстура**, придаваща анизотропност на свойствата. Анизотропията (от гръцки *ánisos* - нееднакъв, неравен и *trópos* -

направление) е свойството на някои вещества и обекти да проявяват различни (физични, механични, оптични, електрични и др.) свойства в различните направления. Например някои кристали имат различен показател на пречупване в различните посоки. Анизотропията се среща най-често при полимерни и някои композитни материали.

Най-разпространеният тип текстура е *аксиалната (осевата)* - осите на всички макромолекули са успоредни една на друга. Всички природни и синтетични влакна притежават аксиална кристална текстура.

Макар и по-рядко се среща и друг тип текстура - когато две еднотипни оси на кристали са ориентирани по един и същи начин. Този тип текстура се нар. *двуосна* или *плоскостна (равнинна)*. Тази текстура се наблюдава при полимерни изделия, получени чрез валцоване, например на листове.

В един ориентиран полимерен материал за разлика от неориентирания много по-често се наблюдават фибрилни образувания, отколкото сферолити. Поради отсъствието на сферолити ориентираните кристални полимери са често прозрачни, докато неориентирания кристален материал е мътен. Ето защо най-разпространената морфологична единица, изграждаща надмолекулната структура на кристалните полимери и най-вече на тези в ориентирано състояние, е фибрилата. Обикновено тя представлява дълга нишка, в която осите на макромолекулите са успоредни на нейната ос.

Степента на кристалност на ориентираните полимери, както и размерите и подредеността на техните кристали зависят от начина на получаване и обработка на пробата.

Механичните свойства на влакната и ципите се дължат преди всичко на тяхната кристална структура, но също и на некристалните участъци, участващи в изграждането на елементарната кристална фибрилла. Твърде често макромолекулите в кристалните области (кристалитите) се намират в надиплена конформация.

По-голяма част от макромолекулите на полимерите, които изграждат влакната, имат линейна, силно изтеглена форма. Дължината им е няколкократно по-голяма от напречното им сечение. За всички видове влакна е характерно, че имат фибрилярен строеж. В

резултат на междумолекулното взаимодействие неголеми снопчета изтеглени макромолекули образуват микрофибрили, от които се образуват по-едри молекулни образувания - фибрили. Микрофибрилите и фибрилите обикновено са ориентирани в по-малка или по-голяма степен спрямо оста на влакната или под неголям ъгъл спрямо нея.

Многокомпонентни полимерни системи.

Полимерни разтвори - особености.

Полимерни смеси. Пластификация

I. Полимерни разтвори - особености

Концентрираните разтвори на полимери имат съществено значение за практиката при получаване на лепилни и апретурни филми, покрития, влакна и др.

Получаването на разтвори на полимери се отличава от процеса на разтваряне на нискомолекулни вещества (НМВ). Полимерните разтвори за разлика от нискомолекулните разтвори, се характеризират с:

- висок вискозитет;
- забавена дифузия;
- наличие на тиксотропен ефект (структурообразуване).

1. Теория на разтварянето на полимери

Съгласно законите на термодинамиката разтварянето на полимерите като самопроизволен процес протича с намаляване на свободната енергия F :

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

където: ΔH е изменението на топлосъдържанието или енталпията на системата;

ΔS е изменението на ентропията.

Този процес протича при постоянна температура T и постоянно налягане като в резултат се намалява топлосъдържанието H на системата и в следствие на това се повишава ентропията S .

Например, разтварянето на полярни полимери в полярни разтворители този процес се съпровожда с отделяне на топлина и следователно $\Delta H < 0$.

Отделянето на топлина при разтварянето се обяснява със свързването на молекулите на разтворителя с макромолекулите на полимера за сметка на междумолекулните сили с образуването на солватни обвивки. Свободната енергия F трябва да бъде отрицателна при процесите на разтваряне на полимери.

2. Концентрирани разтвори на полимери

За практическо използване на полимерите е важно да се знае не само разтворимостта на полимера в един или друг разтворител, но и характера на поведение на полимера в разтвора при изменение на температурата и концентрацията, а също и при добавяне на други вещества в хода на технологичния процес.

Особен клас разтвори с голямо практическо приложение представляват висококонцентрираните полимерни разтвори.

Концентрирани разтвори се наричат онези, при които молекулите на разтвореното вещество взаимодействат едни с други, което води до силно увеличаване на вискозитета на разтвора. Под концентрирани разтвори на полимери се разбират такива с концентрация от $1 \div 90\%$.

За целите на текстилното и обувното производство се използват концентрирани разтвори на различни еластомери (хлоропренов каучук, полиуретани, термопластични еластомери и др.) като лепила за основно и спомагателно залепване на различни детайли и разтвори на различни пластмаси.

Процесът на разтваряне на полимери в нискомолекулна течност става бавно и се състои от 2 стадия:

1. Разтварянето се предшества от продължително набъбване, по време на което малките молекули на разтворителя проникват в масата на полимера, раздалечават полимерните вериги една от друга, в резултат на което обемът на полимера нараства.

2. След стадия на набъбване следва постепенно отделяне на макромолекулите на полимера и преминаването им в разтвора. Окончателното разтваряне се характеризира с пълно смесване на полимерните молекули с тези на разтворителя.

Различава се ограничено и неограничено набъбване. При неограниченото набъбване (разтваряне на естествен каучук в бензин, полиметилметакрилат в бензен и др.) полимерът поглъща течност (разтворител) и след това при каквато и да е температура преминава в разтвора. При ограниченото набъбване се стига до етапа на набъбване без преминаването на макромолекулите на полимера в разтвора (например хлоропренов каучук в бензин).

3. Особенности при разтварянето и отношенията в разтвор на аморфни полимери

При разтварянето малките молекули на разтворителя дифундират между макромолекулите на полимера и взаимодействат с тях. Ако взаимодействието на разтворителя с полимера превишава междумолекулното взаимодействие в полимера се наблюдава т.нар. неограничено набъбване или разтваряне. В този случай разтворителят е добър за дадения полимер.

Слабото взаимодействие на разтворителя с полимера води до ограничено набъбване, т.е. към частично намаляване на междумолекулните сили на сцепление на полимерните молекули. В повечето случаи чрез нагряване на такава система могат да се преодолеят силите на междумолекулно взаимодействие и да се приведе полимера в разтворено състояние. Такъв разтворител се характеризира като лош. Обикновено разтворите на различните полимери се получават при нагряване независимо от разтворителя.

4. Разтваряне на кристални полимери

Кристалните полимери се характеризират с много голямо междумолекулно взаимодействие в кристалните области и следователно с малки стойности на вътрешната енергия и ентропия. Те се разтварят само тогава, когато се намали значително общото количество на кристалната фаза. Това може да стане при високи температури. В повечето случаи кристалните полимери се разтварят при температури, близки до температурата на топене на техните кристали.

5. Явления на граничната повърхност

Тези явления имат значение при употребата на полимерни разтвори главно като лепила за различни цели.

При нанасянето на лепилата върху различни повърхности (субстрати) се наблюдават явления на граничната повърхност, в резултат на които се формира лепен шев с определена здравина и устойчивост спрямо външни въздействия. Тези явления са:

5.1. Адсорбция - това е първият акт на взаимодействие на полимера със субстрата при образуване на адхезионната връзка.

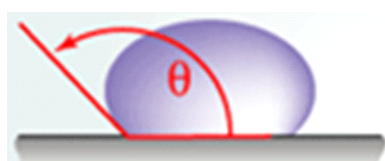
Първо, при силно взаимодействие на макромолекулите с повърхността на субстрата става разгъване и изпъване на макромолекулните вериги под влияние на адсорбционни сили. Макромолекулите са плътно фиксирани към субстрата по цялата дължина.

5.2. Омокряне - явление, възникващо при контакта на твърдите тела с течностите в резултат на молекулно взаимодействие между тях. Ъгълът между повърхността на твърдото тяло и допирателната към контура на капката, прекарана през точката, където се събират фазата на течността и твърдата фаза, се нарича ъгъл на омокряне ϕ .

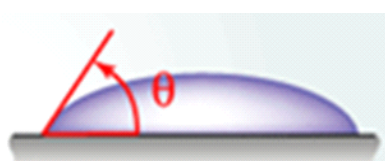
Ако $\phi > 90^\circ\text{C}$ течността не омокря повърхността;

Ако $\phi < 90^\circ\text{C}$ става частично омокряне;

Ако $\phi = 0^\circ\text{C}$ става пълно омокряне.



лошо омокряне



добро омокряне

Фигура 8 Ъгъл на омокряне при процесите на залепване

5.3. Адхезия - представлява сложен комплекс от физико-химични явления, в основата на които лежи молекулното взаимодействие на приведените в контакт разнородни материали. Залепването зависи също от повърхността на субстратите, от полярността на полимерите, участващи в състава на лепилото и от полярността на субстратите.

II. Пластификация

Пластификацията е един от методите на структурна модификация на полимерните материали. Практически тя се изразява във въвеждането в полимера на нискомолекулни или олигомерни вещества (течни или твърди), напр. пластификатори, които имат способността да понижават температурата на встъкляване T_g на полимерите, следователно да подобряват студоустойчивостта им, като разширяват интервала на високоеластичното им състояние, също имат способността да подобряват еластичността, течливостта и други свойства на материала. От теоретична гледна точка пластификацията се свежда до промяна на вискозитета, увеличаване на гъвкавостта на макромолекулите и на надмолекулните структури.

Образуването на истински разтвор на пластификатора с полимера се нарича съвместимост. Така например, ако полимерът набъбва самопроизволно в пластификатора това означава, че те са съвместими. Ако двата компонента са несъвместими, тяхното смесване е възможно с изразходване на работа, в резултат на което се постига желания ефект и той се означава като технологична съвместимост. Този разтвор е нетраен, тъй като с времето настъпва разслояване (пластификаторът се отделя под формата на малки капчици върху повърхността на изделието - наблюдава се т.нар. "изпотяване"). Това разделяне води до загуба на придобитите вследствие на пластификацията свойства. Ето защо при подбор на пластификатор за даден полимер е необходимо да се държи сметка за тяхната съвместимост, т.е. да се получи термодинамично устойчива система.

В производството въвеждането на пластификатори става на валци или различни смесители, като полимерът, в който се разтваря пластификатора, набъбва. За обясняване

действието на пластификаторите се приема, че по време на набъбването на полимера, молекулите на пластификатора, дифундирайки в него, проникват между валентните връзки на полимера, като ги раздалечават и увеличават тяхната подвижност. Пластификаторите придават каучукоподобни свойства на нееластичните аморфни полимери, например PVC се превръща в ценен еластомер след прибавяне на голямо количество пластификатор - дибутилфталат (ДБФ); нитроцелулозата добива еластичност при смесване с камфор и др.

За гъвкавите, меките и вискоеластичните полимери ролята на пластификаторите се заключава в усилване или съхраняването на тези свойства при ниски температури. При използването на пластмаси, които представляват твърди материали в условията на експлоатация, предназначението на пластификаторите се състои в понижаване на крехкостта и времето на релаксация, а така също и в забавяне на развитието на микрорукнатини. Въпреки това пластификаторите обикновено влошават диелектричните свойства на полимерите.

III. Полимерни смеси. Взаимна разтворимост на полимерите

Широко приложение в промишлеността намират смеси от полимери, които могат да притежават свойства, отсъстващи в отделните компоненти. Интересно представлява съвместяването между твърди полимери (PVC, нитроцелулоза) с меки, каучукоподобни вещества (напр. бутадиев акрилонитрилов каучук NBR), изпълняващи роля на своеобразен пластификатор. Частиците на PVC имат повърхност с открити пори, благодарение на което се осигурява добра поглъщаща способност на пластификаторите. Наличието на пластификатори в PVC облекчава в значителна степен процеса на преработваемост.

В резултат на смесването на полимери не възникват никакви нови конформационни макромолекули. Следователно взаимната разтворимост на полимерите при смесване се определя от изменението на топлосъдържанието на системата. Ако толинният ефект е положителен, полимерите са разтворими

(съвместими), в противен случай - са неразтворими (несъвместими).

ПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА:

- [1] И. Панайотов, С. Факиров, Химия и физика на полимерите, 2005
- [2] Б. Догадкин, Химия на еластомерите, 1978
- [3] Р. Евтимова, Химия и физика на синтетичните високомолекулни съединения, използвани в обувната и галантерийна промишленост, 1981
- [4] А. Шур, Высокомолекулярные соединения, 1971
- [5] С. Павлов, Н. Чернев, И. Шестакова, А. Касьянова, Химия и физика високомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха, 1966
- [6] Е. Джагарова, Технология на каучука, 2000
- [7] Т. Владкова, Анализ и изпитване на еластомери, 1997
- [8] Н. Дишовски, Ингредиенти за каучукови смеси, 2004
- [9] А. Василев, Е. Джагарова, А. Левенсон, Модификация на полимерите, 1979
- [10] Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, 1968
- [11] К. Мутафчиева, Д. Иванова, Материали за кожарското и обувното производство, 2008
- [12] В. Кулезнѐв, Смесии полимеров, 1980
- [13] Э. Северс, Реология полимеров, 1966 (под редакция А. Малкина)
- [14] Д. Кардашов, А. Петрова, Полимерные клеи, 1983
- [15] Х. Бечев, Физика на полимерите, 2007
- [16] П. Цветков, Технология на обувното и галантерийното производство, 1982
- [17] М. Незнакова, Текстилно материалознание, 2010
- [18] М. Пешева, Л. Папазян, Основи на кожарското и кожухарското производство, 1990
- [19] Р. Драганова, С. Ненкова, Химия и структура на растителните тъкани, 2002
- [20] Р. Дечева, Основи на текстилното 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