

ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО ОБЩИ ПОНЯТИЯ ЗА ФИЗИЧНИ, ФИЗИКОХИМИЧНИ И МЕХАНИЧНИ СВОЙСТВА НА ПОЛИМЕРИТЕ РЕОЛОГИЧНИ СВОЙСТВА НА ПОЛИМЕРИТЕ. ВИСКОЗИТЕТ НА ПОЛИМЕРНИ РАЗТВОРИ И СТОПИЛКИ

Дарина ЖЕЛЕВА

Химикотехнологичен и Металургичен Университет,
атедра 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-коорцинационна полимеризация, полимеризация с отваряне на пръстена.

POLYMERS IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION

GENERAL CONCEPTS FOR PHYSICAL, PHYSICOCHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS. RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMERS. VISCOSITY OF POLYMER SOLUTIONS AND MELTS

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, физикохимични и механични свойства на полимерите

Реологични свойства на полимерите. Вискозитет на полимерни разтвори и стопилки

I. Основни величини в реологията

Извънредно широката употреба на полимерни материали във всички области на промишлеността се обуславя преди всичко от техните ценни механични свойства. Под механични свойства се разбира комплекс от реакции на материала по отношение на въздействието на външни сили. Под действие на приложените сили материалът се деформира. Основна задача при преценката на свойствата на полимерните материали е установяване на връзката между напрежението, възникващо в материала и неговата деформация. Общото съотношение на тези величини се нар. **реологично уравнение** на състоянието на материала.

В тесен смисъл на думата **реологията** е наука за теченето на материалите. Това е нейният произход - от гръцката дума **ρεω** - тека. В широк смисъл на думата **реологията** е наука за деформациите и придружаващите ги напрежения (област от механиката).

Теченето на полимерите е съпроводено с едновременно реализиране на обратими (еластични) и необратими (пластични) деформации. При подходящо високи температури и големи външни сили еластичната деформация преминава в пластична. Това явление лежи в основата на методите за формуване на продукти.

В реалния свят почти не се среща идеално еластично или идеално пластично тяло. В зависимост от начина на деформиране са възможни два гранични случая на отнасяне на материалите, които се описват със съответни реологични уравнения:

1) Материали, които имат чисто **еластично отнасяне**, се нар. идеално еластични и възникващата деформация е правопрпорционална на напрежението:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (1)$$

където:

σ - напрежението;

ϵ - относителната деформация;

E - модул на еластичност (модул на Юнг).

2) Материали, при които възникват неограничени деформации, т.е. материалът тече. Тези **пластични отнасяния** на материалите се определят от техния вискозитет (коэффициент на вътрешно триене). Вискозитетът η от своя страна се определя от основните реологични параметри: напрежение на срязване τ , деформация на срязване γ и скорост на деформация при срязване (градиент на скоростта) $\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$ където t е времето.

Според **закона на Нютон** вискозитетът на дадена течност е коэффициент на пропорционалност между напрежението на срязване τ и скоростта на деформация $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

където: η - вискозитет;

$$\tau = \frac{F_t}{A} \text{ - напрежение на срязване.}$$

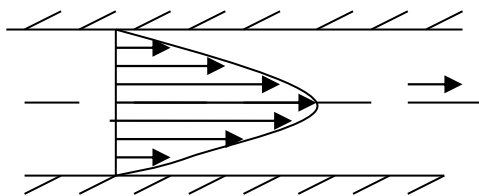
По своите отнасяния полимерите заемат междинно положение - наричат се вискоеластични вещества. Механичните свойства на полимерите зависят извънредно много от условията на изпитване - скорост на прилагане на натоварването, температурата и др. При ниски температури или голяма честота на въздействие полимерът може да се отнася като стъклообразен материал. При високи температури и ниски честоти на въздействие същия полимер може да бъде каучукоподобен материал, а при още по-високи температури и натоварване възникват необратими деформации и полимерът се отнася като високовискозна течност.

II. Вискозитет

Вискозитетът е важно реологично свойство на полимерите, намиращи се в стопилка и в разтвор. За изясняване на вискозитета като

реологична характеристика на материалите, обикновено се разглежда една безкрайно дълга равнинна лента, която се движи със скорост V [cm/s] през течност между две успоредни безкрайно дълги плочи на разстояние y (Фигура 9). В непосредствена близост до плочите течността ще бъде в покой, а в непосредствена близост до лентата ще се движи също със скорост V . Между плочата и лентата по този начин ще има пад на скоростта $\frac{dV}{dy}$ [s⁻¹].

Тази величина се нар. още градиент на скоростта. По този начин градиентът на скоростта отразява изменението на скоростта на два течащи един покрай друг слоя в зависимост от разстоянието, перпендикулярно на посоката на теченето. Под действие на силата, придвижваща лентата, в повърхността на допира между пластове действат тангенциални сили (сили на срязване). Отношението на тази сила F_t и допирната повърхност A , т.е. F/A се нар. напрежение на преместване или **напрежение на срязване τ** .



Фигура 9 Профил на скоростите на движение на поток течност в тръба

При условията на стационарен ламинарен поток теченето на обикновените течности се подчинява на закона на Нютон, според който вискозитетът на дадена течност зависи от температурата, но не зависи от условията на деформирането ѝ. За всички течности, подчиняващи се на това уравнение вискозитетът не зависи от условията на измерване и е постоянен с течение на времето. Наричат се **НЮТОНОВИ течности**.

Измерванията на вискозитета на разтвори и стопилки на полимери са показали, че той не е постоянна величина, а зависи от условията на измерване - на първо място от скоростта на движение на течността във вискозиметъра.

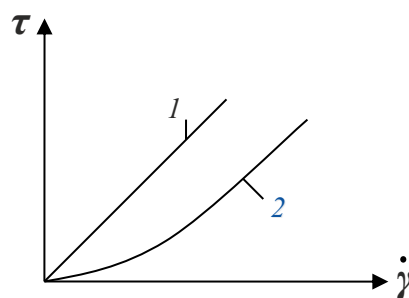
Изчислената стойност на вискозитета по уравнението на Нютон е чисто условна величина и се нар. **ефективен вискозитет η_e** . Течности, които не притежават постоянен вискозитет се нар. **ненютонови течности** или аномални. Такива са повечето стопилки и разтвори на полимери.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{const} - \text{за нютонови течности}$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \neq \text{const} - \text{за ненютонови течности.}$$

Почти всички полимерни материали (пластмаси, каучуци, каучукови смеси) са **ненютонови течности**. Това се дължи на тяхната полидисперсност. Причините за аномалното отнасяне на ненютоновите течности се дължи на това, че при теченето става деформация и ориентация по посока на потока или разрушаване на съществуващите в течността пространствени структури с последваща ориентация на техните структурни елементи в потока.

За определяне на реологичните характеристики на ненютонови течности експериментално се установява зависимостта между τ и $\dot{\gamma}$ и се представя графично чрез т.нар. **криви на течение**. Общият вид на такава крива е следният:



Крива 1 - за нютонови течности
Крива 2 - за ненютонови течности
Фигура 10 Криви на течение

Всъщност вискозитетът на ненютоновите течности намалява в повечето случаи с повишаване на скоростта на срязване. И така, вискозитетът, зависещ от τ и $\dot{\gamma}$, се нар.

ефективен (структурен или аномален) **вискозитет** η_e . Ефективният вискозитет на полимерните разтвори и стопилки зависи от концентрацията, молекулната маса на полимера и от вида на разтворителя. С повишаване на температурата вискозитетът намалява.

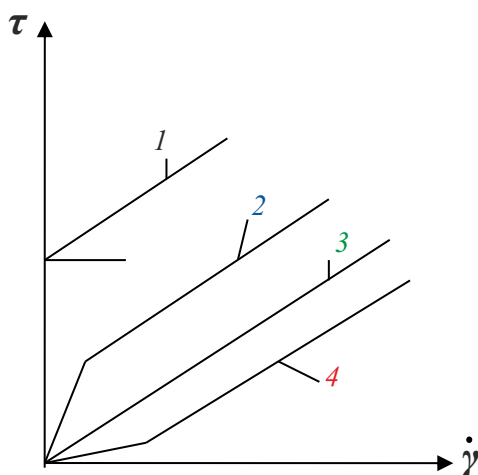
III. Класификация на ненютонови течности (според Wilkinson):

1. Ненютонови течности с реологични характеристики, които не зависят от времето (Фигура 11):

Свойствата на тези системи се описват с реологичното уравнение

$$\tau = f(\dot{\gamma}).$$

- бингамова пластична течност (пастата изтича от тубата след натискането ѝ), блажните бои, сондажните разтвори, калта и др.;
- псевдопластични течности (полимерните стопилки);
- дилатантни течности (суспензии с голямо съдържание на твърда фаза).



- 1 - бингамова пластична течност;
2 - псевдопластична течност;
3 - нютонова течност;
4 - дилатантна течност

Фигура 11 Криви на течение на различни ненютонови течности

а) Бингамова пластична течност

Реологичното уравнение на такава течност е следното:

$$\tau - \tau_y = \eta_p \cdot \dot{\gamma}$$

където: τ_y - напрежение на течливост, което представлява границата, над която възниква вискозното течение;

η_p - пластичен вискозитет.

Много реални течности се отнасят към този вид ненютонови течности - пастата за зъби (пастата изтича от тубата след натискането ѝ), блажните бои, сондажните разтвори, калта и др. При тези системи има наличие на пространствена структура в неподвижната течност. Тази структура е достатъчно стабилна, за да оказва съпротивление на всяко напрежение, което е по-малко от τ_y . Ако напрежението стане по-голямо от τ_y , тази структура напълно се разрушава и системата се отнася като нютонова течност. Когато напрежението стане по-малко от τ_y , структурата отново се възстановява.

б) Псевдопластични течности

Кривата на течение на псевдопластичните течности показва, че отношението

$$\tau / \dot{\gamma} = \eta_e$$

т.е. ефективния вискозитет намалява с увеличаване на скоростта на срязване $\dot{\gamma}$. За описването на тези течности служи емпиричната зависимост (степенен закон) на Ostwald:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$$

където: k - коефициент на консистентност;
 n - индекс на течение.

Следователно:

$$\eta_e = k \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)}$$

Където: $1 < n$ (отнася се за псевдопластични течности). Следователно, вискозитета се понижава при увеличаване на скоростта на срязване.

Такова отнасяне е характерно за суспензии от асиметрични частици и разтвори на полимери, за полимерните стопилки и за полимерните композиции при определени условия. Физическото тълкуване на псевдопластичността се състои в това, че с нарастването на $\dot{\gamma}$ асиметричните частици или молекули постепенно се ориентират. Вместо случайни хаотични движения в неподвижната течност - при теченето молекулите се ориентират с големите си оси по посока на движението на потока. Ефективният вискозитет намалява с увеличаване на $\dot{\gamma}$ дотогава, докато се запази възможността за ориентирание на частиците по токовите линии, след което кривата на течение става линейна.

в) Дилатантни течности

Дилатантните течности са сходни с псевдопластичните по това, че и в тях отсъства граница на течливост, но за разлика от тях η_e нараства с увеличаване на $\dot{\gamma}$. Тук също се използва степенния закон, но $1 < n$.

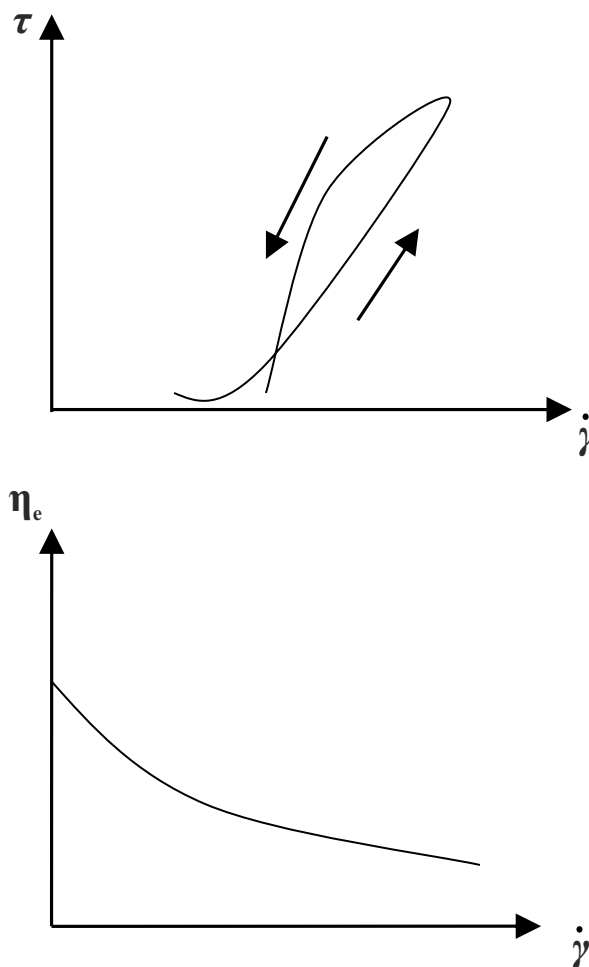
Когато такива материали се подложат на срязване с малка скорост на деформация, течността (например, при суспензии с голямо съдържание на твърда фаза) служи за смазка, която намалява триенето на частиците и следователно напреженията не са големи. При голямо срязване плътната опаковка на частиците се нарушава, материалът увеличава обемът си и размерите на прослойките между частиците се увеличават. При тази нова структура течността не е достатъчна за смазка между триещите се частици и действащите напрежения трябва да бъдат значително по-големи.

2. Ненютонови течности, реологичните характеристики на които зависят от времето

а) Тиксотропни течности

Тиксотропни се наричат материалите, консистенцията на които зависи от продължителността на срязването и от стойността на $\dot{\gamma}$. Ако тиксотропен материал е в състояние на покой и започнем да го деформираме с постоянна скорост на срязване, то структурата му ще започне постепенно да се разрушава, а η_e да намалява с времето. Тиксотропията е

обратим процес и след прекратяване на външната намеса структурата на течността постепенно се възстановява. Тази особеност в отнасянето на тиксотропните материали води до появата на хистерезис върху кривите на течение. Типични примери за тиксотропни течности са печатарските и някои други бои (Фигура 12).



Фигура 12 Криви на течение на тиксотропни течности

б) Реопектични течности

За тези течности е характерно структурообразуване при срязване. Така например, 42%-ен разтвор на гипс след интензивно разбъркване втвърдява за 40 min. Очевидно малки премествания със срязващ характер спомагат за образуването на структура, докато големи срязвания я разрушават. Такова отнасяне е установено в разредени водни разтвори на V_2O_5 и бентонит.

в) Вискозоеластични течности

Вискозоеластичен се нарича този материал, който проявява както еластично възстановяване на формата, така и вискозно течение. Примери за вискозоеластични материали са полимерите. Много често се наблюдава редица течности да проявяват едновременно характерни особености на различните типове неньютонови течности.

IV. Методи и апаратура за определяне на вискозитета

1) **Технически вискозиметри** - течността изтича под действие на собственото си налягане. Времето за изтичане на определено количество течност се приема за мярка на вискозитета - отчита се всъщност условен вискозитет.

2) **Вискозиметър на Хьоплер** - при него също се измерва времето, необходимо за преминаване на падащо топче в епруветка, напълнена с изследваната течност, т.е. измерване на определено разстояние. Вискозитетът се измерва в сантипоази [cP], т.е. т.нар. динамичен вискозитет.

3) Вискозиметър на Брукфийлд

Той дава възможност за много бързо и точно определяне на вискозитета на различни течности. При него в течността се върти диск, наречен вретено, като се измерва въртящия момент, необходим за преодоляване на съпротивлението от възникналото движение. С този вискозиметър е възможно снемане на кривите на течение за неньютонови течности.

Механични свойства на полимерите в различно фазово и физично състояние

I. Особенности в механичните свойства на полимерите

Познаването на механичните свойства на полимерите, намиращи се в различни фазови и физични състояния има голямо значение при тяхната преработка.

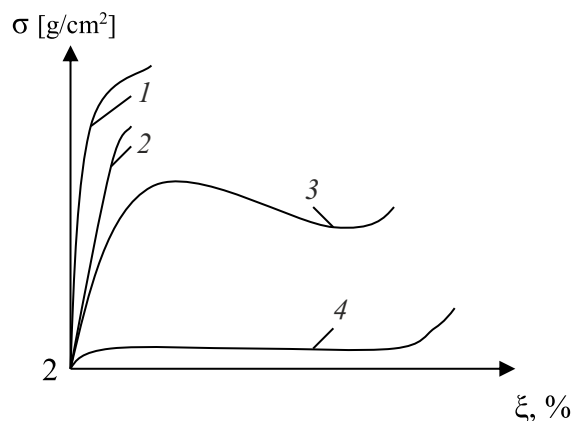
1) полимери в стъкловидно състояние

Стъкловидното състояние се характеризира с много високи стойности на модула на ела-

стичност в сравнение с вискоеластичното състояние. *Модулът на еластичност* е числено е равен на онова напрежение, при което дължината на образца се удвоява.

Ако краищата на полимерна лента, пръчка или влакно се закрепят в челностите на машина (динамометър), позволяваща деформиране (разтягане) на пробно тяло с постоянна скорост при непрекъснато измерване на силата и съответната деформация, се получават криви **напрежение-деформация (Фигура 13)**.

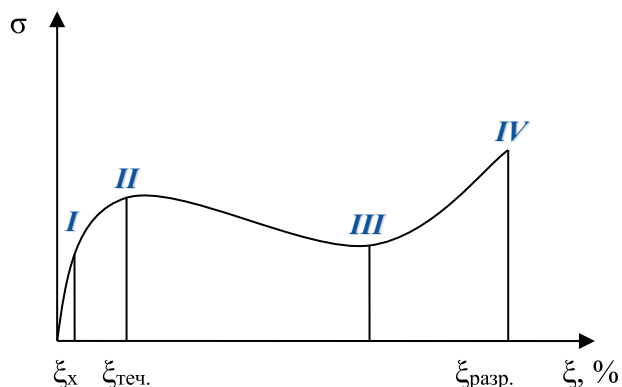
Крива 1 от **Фигура 13** - напрежението бързо нараства с увеличаване на деформацията. Вижда се, че разрушаването настъпва при относително неголяма деформация. В този случай се говори за крехко разрушаване на полимера, подобно на нискомолекулните стъкла. Напрежението, при което се наблюдава крехкото разрушаване, се нар. **граница на крехкост $\sigma_{кр}$** . Подобно отнасяне се наблюдава при проби (влакна и ципи), намиращи се далеч под T_g или с висока степен на пространствена омреженост.



Фигура 13 Криви напрежение-деформация

При крива 3 отначало се наблюдава също така силно нарастване на σ , което след това преминава през максимум и остава почти постоянно. При това пробата няколкократно увеличава дължината си. В момента, в който напрежението достига максимум, в пробата се образува малка шийка, която предизвиква силно понижение на напречното сечение на пробата в това място (т.П от **Фигура 14**). С нарастване на деформацията шийката се разпространява по

дължината. Това явление е познато като **шийкообразуване** или **студено течене**. След като цялата проба премине в състояние на шийка, се наблюдава още едно незначително общо ориентиране, съпроводено от слабо повишение на σ и последвано от разрушаване на пробата (т. IV), т.е. жилаво разрушаване.



Фигура 14 Зависимост напрежение-деформация при $t^\circ = \text{const}$ за полимерен материал във вид на пръчка

Свойствата на материала при преминаване в шийка се различават съществено от свойствата на изходния материал. В шийката макромолекулите са ориентирани, което води до повишаване на здравината и модула на еластичност. По-нататък шийката не се деформира, а последващата деформация е за сметка на другите участъци от образеца.

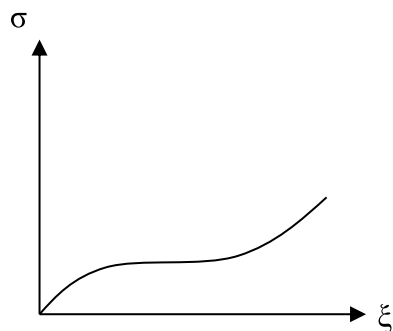
Такъв тип криви се наблюдават при неориентирани аморфни проби, намиращи се малко под T_g , както и при голям брой неориентирани кристални проби. При тези материали се наблюдават деформации при достатъчно високи напрежения, т.е. изменение на формата на образеца без разрушение. Тази деформация се нар. *принудена вискоеластична деформация*. Тя е напълно обратима, но нейната обратимост се проявява само след продължително нагриване. Тази деформация е свързана с изменение на конформацията на макромолекулите. Тя е принудена, тъй като преходът от една конформация в друга е възможен при принудително действие на външните напрежения.

При крива 2 от **Фигура 13** напрежението нараства до значително по-високи стойности в сравнение с кривите 1 и 3. Подобни криви се наблюдават при кристални ориентирани полимери. При крива 4 с незначително напрежение се постигат големи деформации, които са напълно обратими. Такова е отношението на омреженият каучук, намиращ се над T_g .

По този начин при **стъкловидното състояние** са възможни две подсъстояния: *крехко* и *принудено вискоеластично*, разграничавани от температурата на крехкост $T_{крх}$ за дадения полимер.

2) полимери във вискоеластично състояние

Това състояние се характеризира със способността на полимерите да проявяват големи обратими деформации, което се обуславя от гъвкавостта на дългите верижни макромолекули (**Фигура 15**). Там, където макромолекулите са фиксирани и е изчезнала тяхната гъвкавост, вискоеластично състояние не съществува. Това състояние е характерно само за еластомерите (каучуците). Развитието на вискоеластичната деформация зависи от времето. Тези материали се характеризират с ниски модули на еластичност.



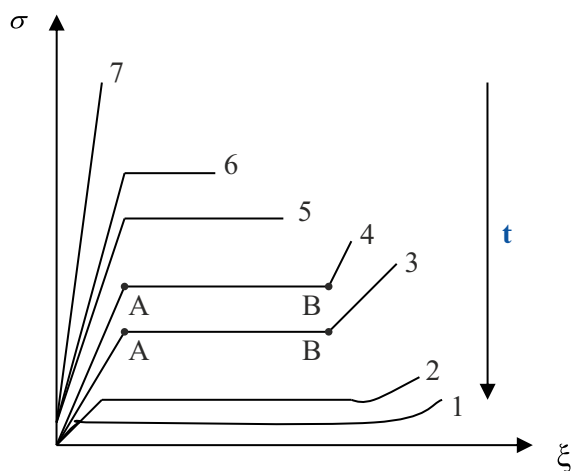
Фигура 15 Крива на деформация при опън на еластомери

3) полимери във вискозно-течно състояние

При това състояние под действие на външни сили възникват деформации, в които доминираща роля има необратимата съставна на пълната деформация, т.е. наблюдават се големи необратими деформации.

4) полимери в кристално фазово състояние

В това фазово състояние образците от кристални полимери се деформират с ясно изразено образуване на шийка (*Фигура 16*).



Фигура 16 Крива на деформация за кристални полимери

В т.А (криви 3 и 4) разтегления образец, който е бил в началото еднороден внезапно става нееднороден. В т.А се проявява т.нар. "шийка" и започва втория процес на разтягане на образца (хоризонталния участък от кривата), отличаващ се с постоянно напрежение при увеличаваща се деформация (разтягане). След приключването на процеса на шийкообразуване в т.В - образца отново става еднороден, но тънък. Третият стадий се състои в разтягането на тънкия образец до неговото разрушаване (скъсване). Дължината на участъка АВ е различна за различните полимери.

Видове полимери на база отнасянето им при деформиране:

1) твърди пластмаси - твърди материали с аморфна структура, с висок модул на еластичност и малко удължение при късане;

2) полутвърди пластмаси - твърди материали с кристална структура, със средни стойности на модула на еластичност, високо относително и остатъчно удължение при късане;

3) меки пластмаси - меки материали с нисък модул на еластичност, високо относително удължение и малко остатъчно удължение;

4) еластомери - меки еластични материали с нисък модул на еластичност, поддават се на значителни деформации при опън;

5) влакна - материали, които се характеризират с различни по стойност еластични и пластични деформации, в зависимост от вида на текстилния материал. На еластичната деформация се дължи устойчивостта на дрехите на мачкане, а на пластичната - запазването на формата им след изработка.

II. Якостни (физико-механични) характеристики на полимерите

При употребата на полимерите във всички области има значение целия комплекс от механични свойства, но най-показателни са т.нар. якостни характеристики, отразяващи здравината на съответния полимерен материал. С помощта на кривите "напрежение-деформация" могат да се дефинират и опитно определят редица величини, характеризиращи механичните отнасяния на полимерите, а именно:

1) механична якост (здравина) или т.нар. **якост на опън** - това е способността на материалите да се съпротивляват на разрушаване под действие на външни (механични) сили. Представлява напрежението (P) в момента на късане на образца, или натоварването, отнесено към площта на напречното му сечение (F). Измерва се на динамометър:

$$\sigma = \frac{P}{F} \quad [\text{N/m}^2]$$

При текстилните влакна се измерва специфична здравина до скъсване R_{max} (отношението на здравината към дебелината на изпитвания образец):

$$R_{max} = \frac{P_{max}}{T_t} \quad [\text{cN/tex}],$$

където P_{max} - здравина до скъсване; T_t - дебелина на образца

Изпитваните влакна, преди или коприни се правят във вид на бримка и през нея се прекарва втора проба, също във вид на бримка. Изпитва се на динамометър с определено предварително натоварване. Натоварването се дели на две и се определя в % от нормалната здравина:

$$R_{max-s} = \frac{P_{max-s}}{2T_t} \quad [\text{cN/tex}],$$

където R_{max-s} - здравина на бримката

2) относително удължение (деформация) при разрушаване - удължението, при което настъпва разрушаването, т.е. късането на образца:

$$\xi = \frac{\Delta l}{l_1} = \frac{l_2 - l_1}{l_1} \cdot 100, \%$$

l_1 - първоначалната дължина

l_2 - дължината в момента на късане

Под дължина на влакната L се разбира най-голямото разстояние между краищата на изправено, но неопънато влакно измерено в mm. Характерна особеност на влакнестите материали е, че напречното им сечение е хиляди пъти по-малко от дължината.

Когато се говори за дебелина на влакна обикновено се разбира площта на тяхното напречно сечение. *Тексът (tex)* представлява отношението между масата (M) и дължината (L) на влакното (показва колко грама тежи една постоянна дължина от 1000 m):

$$T_t = \frac{M}{L}$$

Поради тънкостта и гъвкавостта си текстилните материали се изпитват на деформация главно по дължина.

3) остатъчно удължение - отчита след определяне на якостта на опън при съединяване на двете части на скъсания образец и измерване на дължината (l_2) след определено време:

$$\theta = \frac{l_2 - l_0}{l_0} \cdot 100 \%$$

4) стойност на напрежението при удължение (т.нар. модул) - модулът е напрежението на образца при определена степен на удължение преди разрушаване (300 или 500% относително удължение). Модулът изразява съпротивлението, което оказва материала срещу действието на деформационните сили, следователно той е показател за

твърдостта на материала (крива "напрежение-деформация").

5) съпротивление на стареене

Установено е, че механизмът на разрушаване на полимерите се различава съществено от този на НМВ. При продължително въздействие на светлина, топлина, кислорода от въздуха и други фактори протичат процеси на стареене при полимерите. С термина "**старее-не**" се обобщават широк кръг от явления и процеси, които настъпват в полимерните материали при преработката, съхранението и експлоатацията им под влияние на различни фактори, в резултат на което настъпва необратима и неблагоприятна промяна на физическите свойства на материала (увеличаване на твърдостта и крехкостта им, намаляване на здравината, поява на лепливост и др.) и се понижава устойчивостта им на динамични натоварвания. Върху здравината на полимерните материали влияе техния особен химичен строеж, голямата молекулна маса, наличните надмолекулни структури, от които зависи наблюдаваното междумолекулно взаимодействие. Химическите промени, които настъпват, могат да се сведат до два процеса: омрежване и деструкция на полимерните вериги.

Стареенето на полимерите се дължи главно на различни видове окислителна деструкция, водеща до получаването на свободни радикали. За съпротивление на стареенето най-често като стабилизатори се използват съединения, способни да свързват свободните радикали или йони, а това са предимно фенолни и аминни съединения.

Електрични, трифрикционни и оптични свойства на полимерите

I. Поведение на полимерите при въздействие с електрично поле

В зависимост от специфичната електропроводимост на материалите, те се делят на:

- **електроизолатори** или **дielekтрици** (със специфична електропроводност $\sigma = 10^{-12} \div 10^{-22} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);
- **полупроводници** ($\sigma = 10^3 \div 10^{12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);
- **проводници** ($\sigma > 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Някои макромолекули с определени структурни белези имат полупроводникови свойства. Повечето използвани полимери в техниката са изолатори. Тяхната малка проводимост обуславя лесното им електростатично натоварване. Специфичната проводи-мост на полиетилен е около $10^{-17} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, а на полистирена $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

При въздействие на електрично поле групите, съответно молекулите на изолатора се поляризират. При по-голяма сила на полето се отделят електрони и се образуват йони. При още по-голяма сила на полето йонната проводимост накрая става толкова голяма, че материалът повече не показва електрическо съпротивление - наблюдава се пробив. Електропроводимост може да има не само във вътрешността, но и по повърхността на материала.

Отделната макромолекула не участва в преноса на електрични заряди. Електропроводимостта на полимерните диелектрици в значителна степен се определя от присъствието на нискомолекулни вещества в състава им, особено електролити (киселини, соли, вода, остатъци от емулгатор, катализатор, мономер и др.), които представляват източници на възникване на слабо свързани или свободни йони. В стъкловидно състояние електропроводимостта на диелектриците се колебае в границите $10^{-12} - 10^{-18} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. При прехода на полимера във вискоеластично състояние електропроводимостта се повишава вследствие на нарастване на подвижността на мономерните звена, облекчавайки преместването на йоните. Въвеждането на пластификатор понижава вискозитета на полимерната система, увеличавайки проводимостта с 3-5 порядъка. Кристализацията, увеличавайки плътността на опаковката на макромолекулите и затруднявайки движението на йононосителите, обратно понижава електропроводимостта.

При въвеждането на сажди (като пълнител) в полимера в количество 30% от масата на композицията, частиците образуват триизмерна верижна структура, в резултат на което електропроводимостта рязко нараства. Такива усиленни материали се наричат електропроводящи полимерни материали. Вулканизираният каучук е такъв тип материал.

Полупроводниковите свойства на такива материали като поливинилен, продукта от термообработката на полиакрилонитрила и др., се обяснява с наличието на спрегната двойна връзка в макромолекулите.

Редица важни природни полимери, имащи огромно физиологично значение, се отличават от други високомолекулни съединения по това, че в състава им присъстват йоногенни групи като: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$ и др. Към тези полимери се отнасят белтъците, пектина, нуклеиновите киселини и др. Подобни вещества вследствие на способността им към електролитна дисоциация при разтваряне или набъбване в полярни разтворители, са получили наименованието полиелектролити (полимерни електролити).

II. Метод на високочестотно заваряване

В обувното и галантерийно производство практическо приложение са намерили методите на заваряване с ток с висока честота (високочестотно заваряване ВЧЗ).

Особеност при ВЧЗ е това, че не се спояват хомогенни материали със строго определени топлопроводни и електропроводни свойства, а хетерогенни системи, състоящи се от покривен слой от термопласт и подложка от синтетични или естествени материали, често с наличие на трети междинен слой (*Фигура 17*).

Заваряваните детайли /1/ се поставят между електродите /2/, които изпълняват роля на пластини на кондензатора. Към тях се подава ток от генератор с висока честота. Наличието на ток предизвиква движение на електрически заредените частици, при което се отделя топлина, загряваща материала. Топлинните процеси при съединяване на полимерни материали в основата си се определят от поляризационния ток, който възниква за сметка на движение на заредените частици в ограничени размери.

Същността на процеса на ВЧЗ се свежда до привеждане на повърхността на спояваните детайли в зоната на контакта във вискозностно състояние и протичане на процес на дифузия между молекулите от повърхността на двата слоя, в резултат на което се премахва граничната зона на контакта. Под действие на променливо електромагнитно поле на ток с

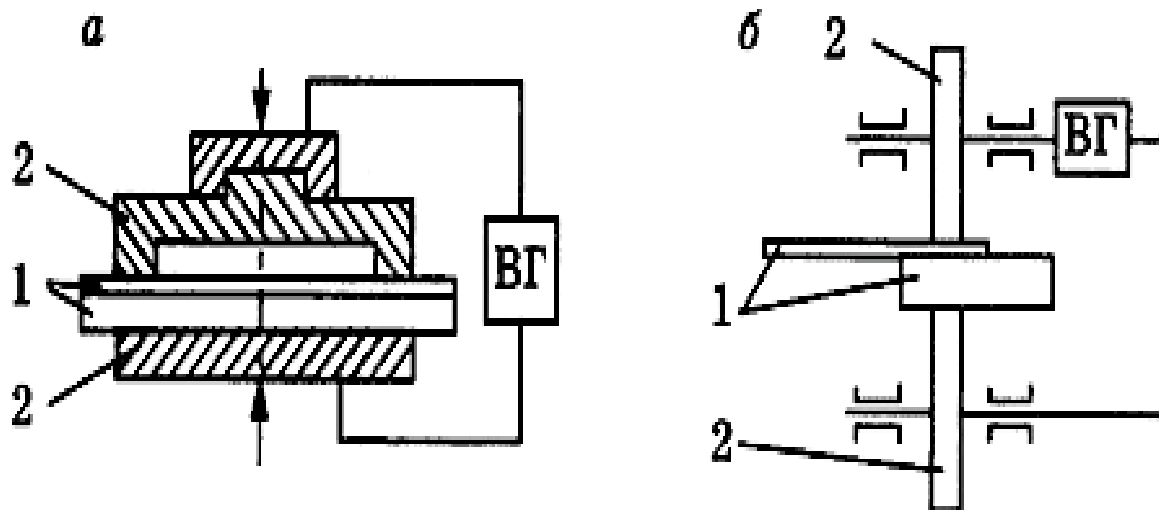


Схема на пресово - а) и ролково - б) заваряване с ТВЧ
1 - заварявани детайли, 2 - електроди, ВГ - високочестотен генератор

Фигура 17 Схема на високочестотно заваряване

висока честота се натрупва топлина в самите споявани детайли. След охлаждане на системата началните физико-химични свойства на полимерните материали се възстановяват. Поради това ВЧЗ се означава като "горещо спояване".

Свързването на детайли чрез заваряване може да се осъществи по много начини, които може да се групират в две основни групи: контактно-топлинна заварка и преобразуване на друг вид енергия в топлина.

В поле на ТВЧ (ток с висока честота) се заваряват само полярни пластмаси (широко приложение намира PVC). При полярните материали се извършва ориентация на диполите по направление на електричното поле. Преодоляването на съпротивлението между съседните молекули или техни звена води до отделяне на топлинна енергия в целия обем на полимера, взаимодействащ с електромагнитното поле.

При неполярни материали електропроводността е малка. Поради това тези материали не се нагряват в поле на ТВЧ. Те имат голямо значение като изолатори във високочестотната техника (полиетилен, полистирен, полиизобутилен и др.).

Методът на ВЧЗ се използва за едновременно скрояване и зашиване на лицеви с

подплатни детайли, за нанасяни на декоративни шевове или различна фактура върху повърхността на детайлите и за свързване на детайлите по между им при изработване на саята на обувките и за редица текстилни изделия (спортни, работни облекла).

Широкото използване на меки кожи с PVC покритие в галантерийното производство създава добри предпоставки за приложение на високочестотна обработка.

III. Материали в електростатично поле

В някои случаи материалите се натоварват електростатично, когато специфичната им електропроводимост е ниска ($10^{-8} \div 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Причината е, че по повърхността на тези материали се образуват участъци както с положително, така и с отрицателно натоварване. Често този ефект е неблагоприятен при употребата на полимерите в техниката и бита. Методите за отстраняване на електростатичното натоварване могат да бъдат:

- 1) отвеждане на товарите чрез неутрализация с йонизиран въздух (в текстилната промишленост);
- 2) вътрешна или външна дообработка с антистатизи;
- 3) чрез добавяне на средства, улесняващи

приплъзването и намаляващи триенето (например чрез покритие от политетрафлуоретилен).

В други случаи ефектите на електростатичното натоварване могат да бъдат приложени при нанасяне на лакови покрития - различни апретури за дообработка на обувни изделия, получаване на кадифеноподобни повърхности върху различни полимери.

IV. Фрикционни свойства

Много често в процеса на обработката влакната и нишките се трият в работните части на машината и едни в други. Благодарение на силите на триене и на сцеплението между влакната и нишките е възможно изработването на преди и коприни от различни влакнести материали. Влакна, преди и коприни с малък коефициент на триене се преработват трудно.

Силата на триене се изразява чрез коефициента на тангенциално и повърхностно съпротивление. Вълнените влакна имат най-висок коефициент на тангенциално съпротивление, а от синтетичните - полипропиленовите.

Наелектризирането на текстилни изделия предизвиква много затруднения при експлоатация, освен това се счита, че е вредно за човешкото здраве. Полимерите, съдържащи амидни групи (например белтъчните вещества) се зареждат по-положително от съединенията с хидроксилни групи (например целулозата), а най-висок положителен товар проявяват вълнените влакна. Производните на акрилонитрила винаги се зареждат отрицателно. Прилагат се методи за намаляване на наелектризирането на влакната чрез изменението на химичният им състав (въвеждане на йоногенни или хидрофилни групи); чрез съвместяване на влакна с разноименни товари (например ПАН и вълна); чрез йонизация с въздух и др.

V. Оптични свойства на полимерите

Към оптичните свойства на полимерите се отнасят цвят, блясък, прозрачност, матовост, пречупване на светлината и др. Блясъкът е субективна характеристика на наблюдения образец. Зависи от природния блясък на влакната и нишките, от структурата, влияние оказват багрено и апретурните обработки.

Текстилните влакна притежават свойството анизотропност. Лъчите, които падат перпендикулярно на оста на влакната се отразяват разсеяно (дифузно), а по дължината на влакната - насочено. Тези свойства се използват при получаването на отделните сплитки (напремер сплитката "атлаз" се характеризира с блестяща повърхност), докато увеличаването на броя на суковете води до намаляване на блясъка. Когато е необходимо намаляване на блясъка, към влакната се прибавят матиращи вещества (например TiO_2).

Физикохимични свойства на полимерите: сорбционни и топлинни свойства

I. Сорбционни свойства на полимерите в обувното и кожарското производство

Кожите като капилярно-порести системи притежават голяма вътрешна повърхност и адсорбционна способност. Те адсорбират на повърхността си молекулите на разтворителите, йоните и електролитите, въздуха и други газове. Стените на техните капиляри са еластични и при поглъщане на влага изменят размерите си.

Навлажнително-сушилните процеси заемат основно място при производството и употребата на обувни изделия и се прилагат за повишаване на пластично-еластичните свойства на основните материали и за стабилизиране формата на детайлите и готовите изделия. Тяхното приложение улеснява процесите на формувание и релаксация на напреженията. При употребата изделията също са подложени периодично на навлажняване, сушене и топлинни въздействия от околната среда или влагата и потта, отделяни от стъпалото.

Кожата и голям брой кожзаместители принадлежат към тези полимерни материали, които са способни да поглъщат влагата в голямо количество и да я задържат здраво в себе си, като изменят чувствително свойствата си.

За практиката на обувното производство е много важно да се познават свойствата на материалите по отношение на тяхната влагоемност и скоростта на поглъщане на влага. Например, ако за форт се постави материал с голяма скорост на навлажняване и по-голяма влагоемност от материала за лицеви и

подплатни детайли, цялата влага, която попада в обувката, ще се концентрира във форта, в резултат на което той лесно ще се деформира. Материалът за подплата, табан и стелки трябва да притежава голяма влагоемност. Такива материали трябва да поглъщат почти цялата влага, отделена от крака чрез чорапите, в резултат на което кракът трябва да остане сух. Такава подплата ще предпазва лицевите детайли от действието на потта и ще се повишат топлозащитните свойства на обувката.

Процесът на сушене се състои в дифузията на течната влага, намираща се във вътрешността на материала, към повърхността му и изпаряване на тази влага от повърхността. В колоидните и колоидно капилярно-порестите материали, каквито са обувните, влагата може да се измести във вид на течност или пара.

При колоидните системи, при наличие на температурен градиент, влагата се премества от повърхността с по-висока към повърхността с по-ниска температура. Подобно преместване на влагата в тялото по направление на топлинния поток, се нар. термодифузионен процес.

Отделянето на влага от естествената кожа и от кожозаместители е свързано със значително изменение на техните свойства. Тези изменения зависят от количеството и вида на влагата, съдържаща се във влажния материал, от скоростта и от температурата на въздуха при режима на сушене. От особено значение е подборът на температура на сушене в зависимост от влагосъдържанието на кожата и влажността на околния въздух.

II. Сорбционни и топлинни свойства на влакнообразуващите полимери

За всички видове влакна е характерно наличието на пори с различни форма и размери. Малките пори осигуряват проникването на багрила и други химични реагенти във влакната и осигуряват преразпределение на напреженията под действието на външни нато-варвания.

За всички естествени и някои изкуствени влакна (вискозни, медно-амонячни), които съдържат значително количество полярни

активни групи, като $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, са способни да взаимодействат с водата. Това означава, че те поглъщат по-голямо количество влага от останалите и могат да сорбират багрила и други химични реагенти. Хидрофилността на влакната от естествен произход е значително по-висока от тази на синтетичните. При нормални условия (65% относителна влажност и температура $20^{\circ}C$) памучните влакна поглъщат 8-8,5% влага, вълната 17%, вискозните влакна 13%, полиестерните само 1,5%, полиамидните 4,5-6%, полиакрилни-рилните 2%.

Всички процеси в текстилното облагодоряване са хетерогенни процеси. Затова големината на външната и вътрешната повърхност на влакната е от съществено значение за протичането на сорбционните и дифузионни процеси, протичащи при облагородяването на текстилните материали.

Сорбционните свойства характеризират способността на влакната и нишките да поглъщат (сорбират) и отдават (десорбират) газове, пари и малки твърди частици. С поглъщането и отдаването от материала на водни пари и вода се характеризират техните хигроскопични свойства. Природните влакна са силно хигроскопични. При преработката им до текстилни изделия между тях и околния въздух се извършва непрекъснат влагообмен.

Топлоустойчивостта характеризира способността на влакната и нишките да съхраняват свойствата си при повишени температури. Топлоустойчивостта най-често се оценява по изменение на механичните свойства при нагряване на материала.

Термоустойчивостта характеризира устойчивостта на влакната и нишките към термична деструкция. Оценява се по изменения на свойствата след нагряване и престой при нормални условия.

Топлинните свойства на влакната и нишките са от съществено значение за отнасянето им по време на процесите на облагородяване, когато те са под въздействието на високи температури за време от няколко секунди до няколко часа. Такова отнасяне проявяват влакната при процесите, свързани с пърлене, изваряване, фиксиране след печатане и др.

Химични свойства на полимерите и модификация.

Деструкция на полимерите.

Стареене и методи за защита

Получаването на нови полимери с желани свойства може да се извършва не само посредством процесите на полимеризация и поликондензация. Голямо значение имат химическите превръщания на съществуващите полимери, посредством които е възможно изменение на свойствата на тези полимери в широки граници. Целенасоченото изменение на някои свойства на полимерите по пътя на химически въздействия, се нар. *химическа модификация*.

Химическата модификация на полимерите включва различни типове реакции: полимераналогични превръщания, вътрешномолекулни и междумолекулни реакции, деструкционни реакции. Към нея се отнасят и реакциите за получаване на блоксъполимери и присъдени съполимери. По този начин могат да се получат полимери с ценни и желани свойства.

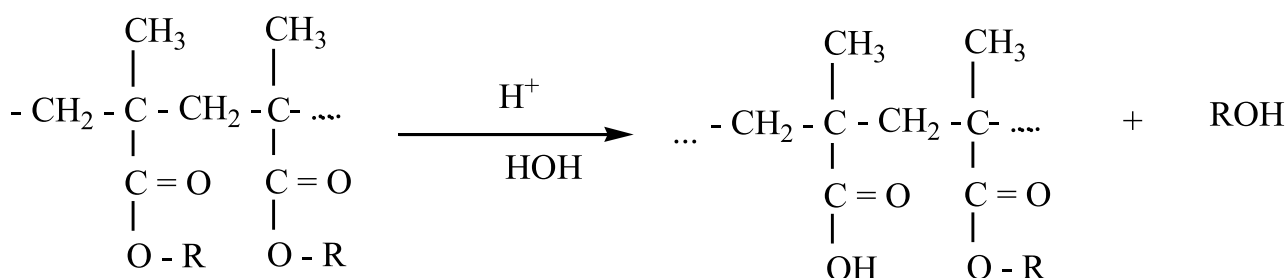
I. Полимераналогични превръщания

Това са реакции на макромолекулите, насочени към изменение на химическия състав на полимера, без изменение на неговата степен

на полимеризация, т.е. извършва се взаимодействие и замяна на едни функционални групи с други, без да се разкъсват химични връзки в основната верига (запазва се размера на макромолекулата на изходния полимер). В полимераналогичните превръщания участва не цялата макромолекула на полимера, а нейни отделни звена.

Скоростта и степента на химичните превръщания зависи от предварителната подготовка на полимера, от физичното му състояние и от характера на надмолекулните структури. При тези реакции трудно могат да се отделят изходните от междинните и крайните продукти. Характерното е, че при тези реакции реакционната способност на всяка функционална група в макромолекулната верига зависи от природата на съседните групи и превръщанията, които стават с тях. При протичане на реакцията могат да възникнат стерични пречения, затрудняващи достъпа на нискомолекулния компонент до нереагиралата функционална група, което води до понижение на скоростта и степента на превръщането.

Пример за протичане на полимераналогични превръщания е киселата хидролиза на полиметакрилати. Образоващите се в резултат на тези процеси карбоксилни групи, явявайки се донори на протони, катализират хидролитичното разлагане на съседната естерна група:

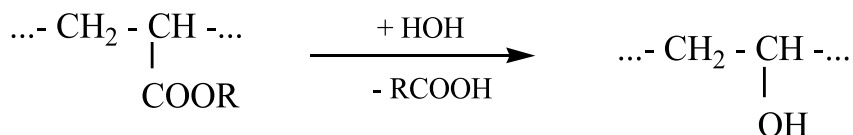


Върху реакционната способност на полимерите влияе също и конфигурацията на макромолекулните вериги. Например, изотактният полиметилметакрилат се хидролизира с по-голяма скорост, отколкото синдиотактният и атактният. При химическите превръщания на полимерите имат значение още и т.нар. конформационни и надмолекулни ефекти.

Реакциите на полимераналогичните превръщания се използват широко в техниката. Най-важната насока на използването им е получаването на естери на целулозата, а също и

осъществяване на модификация на различни каучуци, напр. хлориране, нитриране и др.

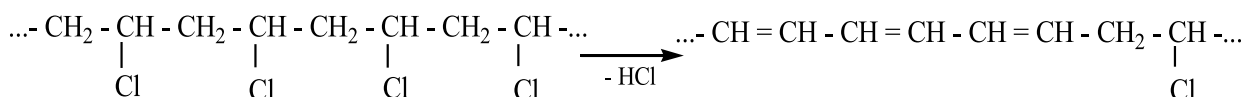
В някои случаи използването на полимераналогичните превръщания за получаване на нови полимери е това, че съответните изходни мономерни са нетрайни (например винилов алкохол) и получаването на съответния полимер - поливинилов алкохол посредством полимеризация е невъзможно. Като изходен продукт в този случай се използват съответни полимери на винилови естери, които чрез хидролиза се превръщат в поливинилов алкохол:



II. Вътрешномолекулни реакции

Това са реакции на полимерите, в които участват функционални групи или атоми от една и съща макромолекула.

Пример за такива реакции са тези, които са съпроводени с отделяне на нискомолекулни продукти и водещи до образуване на съединения със спрегнати двойни връзки - например реакцията на дехидрохлориране на PVC (поливинилхлорид):



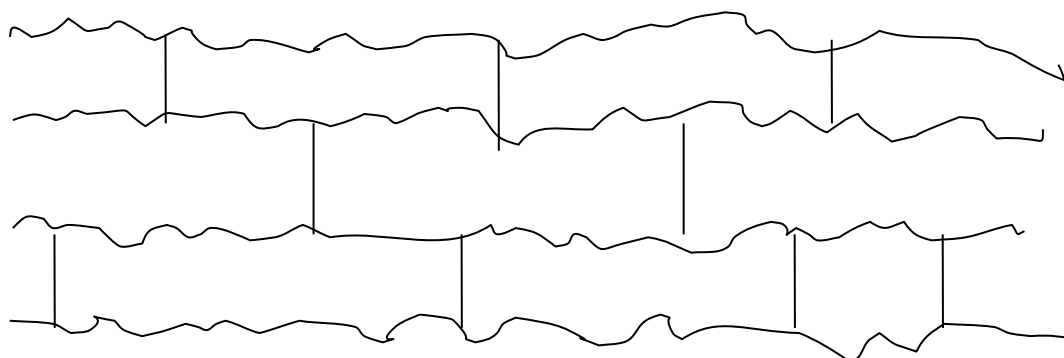
Отличителната особеност на тази реакция е възникването на интензивно оцветяване, характерно за дългата система от спрегнати (двойни) връзки.

Като примери за вътрешномолекулни реакции могат да се посочат още реакцията на дехидратация на поливинилов алкохол до получаване на поливинилен, а също така и циклизацията на някои полимери.

III. Междумолекулни реакции

Те са свързани с образуването на пространствени структури. При това между макромолекулите на полимера възникват междумолекулни химични връзки и се осъществява т.нар. "омрежване" на макромолекулните вериги.

Този процес на "омрежване" има съществено значение за практиката, тъй като лежи в основата на тези процеси при вулканизация на каучуци.



Към тази група реакции се отнася и термовтвърдяването, което е характерно за редица синтетични смоли, напр. фенол-формалдехидните.

1. Вулканизация на каучукови смеси

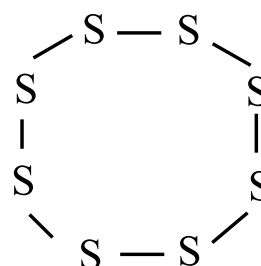
Вулканизацията е комплекс от физико-химични процеси, в резултат на които каучукът преминава от пластично в еластично състояние и добива нови ценни експлоатационни свойства.

При вулканизацията се съединяват (омрежват) еластомерните молекули с химични връзки, образувайки триизмерна мрежа, при което вулканизатът придобива високи еластични свойства и загубва свойството спонтанно да се разтваря в органични разтворители, а само набъбва. Вулканизатите се характеризират с много малка остатъчна деформация. При вулканизацията на каучука със сярата се образуват напречни връзки (вулканизационни възли), които могат да бъдат: въглерод-въглеродни връзки ($-\text{C}-\text{C}-$); моносулфидни ($-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$); дисулфидни ($-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-$); полисулфидни ($-\text{C}-\text{S}_x-\text{C}-$).

Вулканизацията протича при $140\div 160^\circ\text{C}$ и повишено налягане, но може да бъде и при стайна температура (нискотемпературна) или високотемпературна ($t \geq 180^\circ\text{C}$). Според вида на вулканизиращия агент бива: сярна и безсярна (с метални оксиди, смоли и радиационна).

2. Механизъм на сялната вулканизация

Основният вулканизиращ агент - сярата не е атомна, а представлява 8-атомен пръстен:



За да настъпи вулканизацията или взаимодействието на каучука с елементната S, е необходимо да се разкъса 8-атомния пръстен. За образуването на краен серен атом с намалена електронна плътност е необходима голяма енергия. Но в присъствието на вещества, които притежават самотни електронни двойки, разкъсването на молекулата на S се улеснява. Тези вещества се нар. ускорители. При ускорена сярна вулканизация реагиращата система е многокомпонентна. Тя включва каучук, вулканизиращ агент (предимно S), ускорител и активатор на вулканизацията (предимно ZnO) и стеаринова киселина. Процесът на вулканизация протича в следните етапи:

➤ Активаторът и ускорителят образуват комплекс, който взаимодейства със S, отваря нейния пръстен и образува т.нар. *сулфидиращ*

ното въздействие стават химични превръщания на веществата, или т.нар. механо-химични превръщания;

-- **термична** - осъществява се под действие на топлина и е свързана с или без разкъсване на главната верига на полимера. Разкъсването може да стане в случайни места на веригата или в края ѝ, като е свързано с миграция на водороден атом. Температурата, над която полимерът изменя своите свойства или структура характеризира термоустойчивостта на полимера;

-- **фотохимична** - осъществява се под действие на светлина, т.е. поглъщане на светлинни кванти. Предполага се, че при фотохимичната деструкция се образуват макрорадикали, чието съществуване зависи от наличните в полимера примеси;

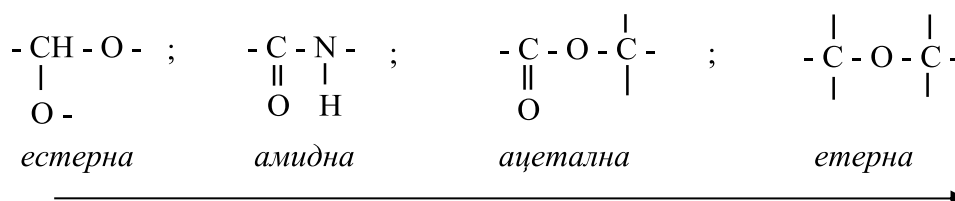
-- **ултразвукова** - обработката с ултразвук с честота >20 kHz предизвиква деструкция на полимерите, особено при тези, намиращи се в

разтвор. Механизмът на деструкция, свързан с разкъсване на връзки в макромолекулата, се обяснява с възникване на сили на триене между молекулите на разтворителя и макромолекулите на полимера;

-- **радиационна** - свързана с изменението на полимерите под действие на рентгенови лъчи и α , β и γ - излъчвания. При това също се наблюдава възникването на свободни радикали или йони. Крайните продукти от деструкцията могат да бъдат полимери с линеен, пространствен или разклонен строеж.

2. Деструкция под действие на химични агенти

Този процес, който протича под действие на вода се нар. *хидролиза*. При него основно каталитично действие оказват водородните и хидроксилните йони. По степен на устойчивост на хидролиза връзките в хетеро-верижните полимери се разполагат в следния ред:



Практически нито един от посочените видове деструкция не се проявява отделно, самостоятелно. Вследствие на протичане на деструкционни реакции в полимерите настъпват следните промени: намаляване на здравината вследствие скъсяване на веригите; понижаване на температурата на топене; намаляване интервала на високоеластично състояние; изменение на агрегатното и фазовото състояние; количествено и качествено изменение на разтворимостта; намаляване на степента на набъбване; изменение на адхезионните свойства и реакционната способност.

В редица технологични процеси реакциите на деструкция се използват за намаляване на молекулната маса на полимерите, а оттам и на техния вискозитет в разтворено състояние. Например, при изготвяне на лепила, за подобряване на разтворимостта на хлоропреновия каучук, той се подлага на механична деструкция.

В повечето случаи на самопроизволна деструкция обаче се наблюдава намаляване на сроковете на експлоатация на изделията от полимери - наблюдава се процес на стареене.

Удължаване на срока на употреба на полимерните продукти може да се постигне чрез намаляване на скоростта на деструкционните процеси. Това може да стане чрез подтискане на тези процеси посредством:

- въвеждане на противостарители, пълнители, пластификатори;
- нанасяне на защитни покрития върху полимерните изделия;
- подбор на подходящи конструкции и условия за експлоатация.

Методи за анализ на полимери: химични и физични

За да се определят съставът и строежът на един полимер, е необходимо да се отговори на няколко основни въпроса:

- ▪ какви са съставът и видът на повтарящото се мономерно звено;
- ▪ какъв е строежът на основната верига на макромолекулата, т.е. по какъв начин са свързани основните звена помежду си;
- ▪ каква е формата на макромолекулата /права, нагъната, разклонена/;
- ▪ каква е подвижността на веригите и взаимодействието по между им;
- ▪ каква е полидисперсността на полимера, т.е. какво е разпределението на молекулите по молекулна маса.

За решаването на всяка от тези задачи се прибегва до използването на подходящи методи - съответно химични, физико-химични или физични методи за анализ на полимери.

1. Химични методи за анализ на полимери

Както е известно, полимерите рядко намират приложение в чист вид. В повечето случаи те се използват под форма на полимерни смеси с добавка на пълнители, пластификатори, стабилизатори, пигменти и багрила, разтворители и др. Затова преди да се започне с анализа на един полимер, е необходимо той да се изолира в чист вид, като от него се отделят всички компоненти. За изолирането на чисти полимери най-широко приложение е намерил методът преутаяване.

Още по-широко приложение за целта намира и екстракцията, като един или повече от компонентите се екстрахират с разтворител, който не разтваря и не набъбва полимера, напр. най-често се използва етиловият алкохол.

1. Качествен анализ

Като такива се използват методите, известни за нискомолекулните съединения. При тях може да се определи наличието в състава на полимера на някои характерни химични елементи като: халогени, N, S, P и др.

Преди да се пристъпи обаче към определяне наличието на различни елементи, органични съединения и функционални групи, е необходимо да се установи принадлежността на полимера към една или друга група

(халогенсъдържащи, азотсъдържащи и др.). За целта се провежда т.нар. **предварителен анализ**. Към него се отнася определянето на някои физични показатели (*плътност, отнасяне в пламък, както и определяне вида на разпадните продукти при сухата дестилация на полимера*). След получаване на данните от предварителния анализ, те се сравняват с данни от специални таблици (отнасяния на различни полимери).

Когато предварителния анализ не дава окончателни и сигурни данни за природата на полимера, тогава се пристъпва към **системен качествен анализ**. Същността му се състои в следното: провеждат се последователни качествени реакции за определяне принадлежността на изпитваното вещество към съответната аналитична група: съдържащи халогени; азот; сяра; характеризиращи се с определено осапунително число; ацетилно число и др.

2. Количествен анализ

С помощта на количествения анализ може по-пълно да се характеризира изпитвания полимер, а също така е възможно да се контролира технологичния процес на преработка на полимера и качеството на получаваните продукти. За халогенсъдържащите полимери количественото определяне на халогенните елементи има важно значение, тъй като дава възможност за уточняване типа на изпитвания полимер /дали е PVC, хлоропренов каучук, поливинилиденхлорид и т.н./. С помощта на количественото определяне на крайни функционални групи в някои полимери /полиамиди, полиестери/ е възможно да се определи тяхната молекулна маса.

Към количествения анализ спада и определянето на показатели като:

а) *киселинно число* - се нарича броят милиграми KOH, необходими за неутрализиране на свободните карбоксилни групи, съдържащи се в 1 g от изпитваното вещество (полиестер, полиамид, полиакрилова, полиметакрилова киселина). Киселинното число всъщност характеризира количеството карбоксилни групи в полимера.

б) *осапунително число*;

в) *хидроксилно число*.

3. Химически методи за установяване строежа на основната верига в макромолекулата

Строежът на макромолекулите може да бъде установен преди всичко чрез разлагането им на техните съставляващи елементи.

Хетероверижните полимери съдържат в молекулата си връзки, които лесно се разрушават при хидролиза - естерни, амидни и др. При разрушаването им се получават НМС, които представляват структурни единици на макромолекулата.

Ако полимерите съдържат подвижни атоми (Cl_2 , Br_2 и др.) или групи като $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, при нагряването отделят НМС като HCl , H_2O , CO_2 и др., в резултат на което се образува много сложна смес от продукти на разлагането, при което е много трудно да се правят изводи за строежа на изходния полимер.

II. Физични методи за анализ на полимери

Най-общо инструменталните методи биха могли да се разделят на:

- **оптични методи** - те се базират на свойствата на електромагнитното излъчване и взаимодействието му с изучаваните обекти;

Оптичните методи от своя страна се разделят на 2 големи групи:

- 1) *спектроскопски (спектроскопия);*
- 2) *неспектроскопски.*

- **неоптични методи.**

1. Оптична и електронна микроскопия

Оптичната микроскопия е един от физичните методи (оптичен, неспектроскопски метод), намиращ приложение при изследване структурата на полимерите. Възможността за наблюдение на обекти с оптичен микроскоп е свързан с разделителната способност. Тя се ограничава от най-малкото разстояние, на което се намират два обекта, все още видими като два. Ако това гранично разстояние се намали поради дифракция на светлината, двата обекта ще бъдат видяни като един. Изследванията на полимери с оптичен микроскоп в обикновена или поляризирана светлина

обикновено включват:

- изследване на кристални и аморфни полимери;
- изследване на съвместимостта един в друг;
- определяне на кристалните формации;
- изследване на фазите и фазовите граници в полимерни смеси.

За изследване на полимери се използва също и **електронна микроскопия**. При този метод във вакуум потокът от електрони се насочва към обекта под действието на електрично или магнитно поле, играещо роля на лещи. Ако по пътя на електроните се постави тънък слой от образец на полимер, възниква контрастно изображение, представляващо следствие на различната маса и плътност на препаратите. Изследва се не самия обект, а копие от неговия релеф, наречено реплика.

Електронно-микроскопските изследвания дават правилни представи за структурата на полимерите - показват, че полимерите могат да образуват монокристали. С помощта на електронен микроскоп може непосредствено да се наблюдава формата и взаимното разположение на сферолитите и другите надмолекулни структури.

За анализ на полимери се използват също и трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) и сканираща електронна микроскопия (СЕМ).

За влакнообразуващите полимери важно значение има определянето степента на ориентация на макромолекулите и структурните елементи спрямо оста на влакната или спрямо оста на деформация на влакнообразуващите полимери. Заедно с химичната природа на полимера, физичните характеристики и свойства, ориентацията определя основните механични свойства на влакната и изделията от тях. Част от методите за определяне на ориентацията на полимерите са оптични.

2. Инфрачервена спектроскопия (ИЧС)

Спектроскопията - се основава на изследване на взаимодействията между електромагнитното лъчение и веществото, свързани с процесите на излъчване (емисия), поглъщане (абсорбция) и разсейване на светлината. ИЧ

спектроскопията обхваща интервала от честоти $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Областта от честоти от $650 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ се нарича далечна инфрачервена, а областта от $4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$ - близка инфрачервена област.

Същност на метода:

ИЧ спектроскопията е метод на молекулната абсорбционна спектроскопия, при който се извършва поглъщането на ИЧ-лъчение с определена честота, обусловено от преход между две вибрационни състояния на молекулата. Този метод е оптичен, спектроскопски. Принципът на действие на тези уреди е следният: нагриват се нишки от специални материали, например накал (оксиди на редки метали), които изпускат лъчи, като се отразяват от система огледала, в резултат на което се разлагат на спектри при преминаване през призмички от NaCl, KBr, и LiF. При преминаването им през поставената на пътя изследвана проба става поглъщане на част от преминалата през нея светлина и това се отразява на записания от пишещото устройство на уреда спектър, характерен за изследваното вещество. ИЧ-спектърът представлява регистриране на интензитета на преминалото лъчение в зависимост от дължината на вълната, като се получава крива, на която се виждат ивици на поглъщане.

При анализ на полимери ИЧ-спектроскопията може да даде следните данни:

- 1) качествено определяне на химични групи в полимерите;
- 2) количествено определяне на композиционни състави;
- 3) установяване наличието на кристални структури в полимера;
- 4) изучаване на конфигурацията и ротационната изомерия на полимерите;
- 5) анализ на крайни групи в полимерните вериги;
- 6) определяне на разклоненост на веригите;
- 7) получаване на информация, свързана с микродеформации;
- 8) установяване на промени в структурата в резултат на деструкция, стареене.

Приготвяне на образци за анализ става от течни вещества, филми, суспензии в масло и от твърди вещества.

3. Ядрено-магнитен резонанс /ЯМР/

Ядрено-магнитният резонанс /ЯМР/ представлява метод от групата на радиоспектроскопските методи, който се използва за изясняване строежа на молекулите и природата на техните вътрешни и външни движения. В основата на този метод лежи поглъщането на радиочестотна енергия (електромагнитни вълни) от електроните и атомните ядра на веществото, поставени в магнитно поле, като поглъщането се обуславя от ядрения магнетизъм. Магнитен резонанс възниква когато частиците на изследваното вещество, поставено в постоянно магнитно поле, поглъщат енергия с променливо магнитно поле.

Същност на метода:

Явлението **ЯМР** се основава на едно фундаментално свойство на някои атомни ядра: освен маса и заряд, те имат спинови, ъглови и магнитен момент. Използваните прибори се нар. ЯМР-спектрометри. В тях се поставя пробата, която се облъчва с радиочестотна енергия, като в даден момент тази енергия съответства точно на отношението: $\Delta E = h \cdot \nu_0$ за конкретен протон. В този момент настъпва резонанс и освобождаване на поглънатата външна радиочестотна енергия. Това се регистрира с появата на пик на осцилоскопа.

Отместването на ЯМР-сигналите под влияние на електронното обкръжение се нар. химично отместване. Следователно химичното отместване дава представа за начина на свързване на протоните: за участието в образването на едни или други химични групи.

Интензитетът на сигнала е пропорционален на количеството на протоните от всеки вид, което прави възможно количественото им определяне, измерва се с неговата площ. Най-прост вид имат спектрите на молекулите, които съдържат магнитно еквивалентни ядра от един и същи вид. Спектрите на такива съединения се състоят от една тясна линия, която няма фина структура. Този тип линия се нар. синглет. Значителен брой сигнали в ЯМР-спектрите се наблюдават не като единични пикове (синглети), а като сложни такива, състоящи се от повече сигнали - мултиплети. Появата на

мултиплетни сигнали е резултат от т.нар. спин-спиново взаимодействие.

Методът ЯМР осигурява доста широки възможности за изучаване на полимерите. Той осигурява възможност за:

- идентификация на полимерите, за изучаване строежа на макромолекулите;
- изучаване на конфигурацията на полимерната верига;
- изучаване на конформационните състояния;
- кристализация в твърди тела и фазови преходи;
- изучава процеси, свързани с релаксация на молекулите;
- дава данни за кинетиката и механизма на полимеризацията;
- изучава процесите на омрежване на макромолекулите и деструкционни процеси;
- проследява химични реакции на отделни функционални групи на полимера, образуването на водородни връзки и др.

Снемането на спектри обикновено става от разтвори. Този вид анализ се нарича ЯМР с висока разделителна способност.

4. Рентгеноструктурен анализ

Рентгенографията е оптичен неспектроскопски метод, базиращ се на дифракцията /кохерентно разсейване/ на рентгенови лъчи от веществото, водещи до една или друга интерференчна картина, фиксирана чрез фотоплака, филм или броячно устройство.

При качествен анализ на дифракционната картина могат да се получат данни за:

- фазовия състав на образца (кристален или аморфен);
- съдържанието на кристална фракция;
- степен на подреденост;
- съвършенството на кристалните участъци;
- количествено определяне параметрите на кристалната решетка;
- пресмятане на междуатомните разстояния и ъглите на връзките.

Същност на метода:

Рентгеновите лъчи представляват електромагнитни вълни с дължина на вълната от 1 Å до 100 Å. Те се образуват във вакуум при бомбардиране на метална мишена (най-често от Cu, Fe или Mo) с електрони с висока енергия. Рентгеновите лъчи имат собствен спектър. Когато рентгеновите лъчи се срещнат с реални тела (газообразни, течни или твърди), те възбуждат техните електрони. Последните стават източник на вторично лъчение. Ако образецът има нерегулярна структура, т.е. съдържа както кристални, така и аморфни участъци разсейването протича некохерентно (съпровожда се изменение дължината на вълната).

При образец с кристална (подредена) структура, тези лъчи се разсейват кохерентно (без промяна на дължината на вълната λ). Този процес, наречен дифракция на рентгенови лъчи, лежи в основата на рентгеноструктурния анализ. Интерференчната картина, която възниква при взаимодействие на рентгеновите лъчи с атомите в решетката на кристал, отразява неговия вътрешен строеж.

Рентгеноструктурният анализ дава информация също и за ориентацията в полимерите. Когато полимерните тела, например в резултат на изтегляне, са ориентирани в някакво предпочитано направление, то направлението зависи от ориентацията на разпространение на светлината - тогава става въпрос за оптично анизотропни тела. Лъчът, който се разпространява в оптично анизотропните тела (повечето кристали), ориентирани или кристални полимери, обикновено се раздвоява на два лъча. Това явление се нар. двойно лъчепречупване. На него почива методът за определяне ориентацията в оптично анизотропните тела. Характерно за двата лъча е това, че електромагнитните им трептения се разпространяват в две взаимно перпендикулярни направления.

5. Термичен анализ на полимери

За изучаване на синтетичните полимери по температурни области на прехода от едно физично състояние в друго се използва термичен анализ. Той се състои в:

- определяне на термичната стабилност;
- определяне на T_g и $T_{крис\tau}$;
- изучаване на термичната и термоокислителната деструкция;
- изучаване на фазови преходи;
- анализ на механични примеси и съполимери;
- определяне на деформируемостта на полимерния материал;
- изучаване на съвместимостта при смесване на еластомери с ингредиенты;
- изучаване кинетиката и механизма на вулканизационния процес при каучуци.

Термичният анализ се базира на промени във физичните свойства на веществата, подложени на нагряване и охлаждане. Към термичните анализи спадат **Диференциално-термичния анализ /ДТА/** и **Диференциално-сканиращата калориметрия /ДСК/**. Двата метода обезпечават идентична информация за енталпийните промени, съпътстващи физичните и химични процеси, протичащи при нагряване на материалите.

Същност на метода:

При ДТА се измерва разликата в температурата на изследваната проба и на стандартното вещество (ΔT), в зависимост от времето (t) или от температурата (T) при нагряване или охлаждане с определена скорост.

При ДСК се регистрира енергията (dQ), необходима за установяването на нулева разлика в температурата на пробата и на стандартното вещество, в зависимост от времето (t) или температурата (T) при нагряване или охлаждане с определена скорост.

Данните от ДТА и ДСК се изразяват във вид на зависимост от времето или температурата при постоянна скорост на нагряване. В апаратите за ДТА и ДСК могат да се анализират както твърди, така и течни вещества.

Към термичните методи спада и **Термогравиметрията**. Термогравиметрията е аналитичен метод, който дава информация за изменението на масата на пробата при нагряване и може да се използва за:

- идентифициране и количествено определяне на полимери и ингредиенты;
- определяне на термичната и термоокислителната стабилност;

-- определяне на кинетични параметри на термичната и термоокислителната деструкция.

Същност на метода:

Термогравиметрията е метод, при който се регистрират промените в масата на образца (W) в зависимост от температурата (T) при постоянна скорост на нагряване или в зависимост от времето (t) при постоянна температура /изотермична термогравиметрия/. Кривата на зависимостта на масата на образца от температурата се нарича термограма или термогравиметрична крива (ТГ - крива).

6. Приложение на денситометрията за влакнообразуващи полимери и влакна

Ценна информация относно подреждането на макромолекулите в полимерите може да бъде получена чрез измерване на плътността. За целта се прилагат най-вече пикнометрични и флотационни методи. Пикнометричният метод се базира на последователно претегляне на калибриран пикнометър, напълнен с течност с известна плътност без и с проба от полимер в пикнометъра.

При флотационния метод, или т.нар. метод на градиентните колони, се използва колонка с градиент на плътността. Колонката представлява стъклен цилиндър, запълнен с течна смес, притежаваща концентрационен и следователно плътностен градиент. Подбират се две течности, които се смесват във всяко отношение, но с различна плътност. Техните плътности трябва да са такива, че в границите на двете плътности на течностите да се намират предполагаемите плътности на изследваните проби. Например, за ПЕТ (полиетилентерефталат) е известно, че плътностите на 100% аморфна е $\rho=1,23$, а на 100% кристална проба е $\rho=1,45$. Подходящи течности са p -ксилен с $\rho=0,861$ и тетрахлорметан с $\rho=1,595$. В градиентната колона се пускат кухи стъклени топчета с различна плътност и те застават на различни височини в колоната. Опитно определената плътност на полимерите служи за изчисляване на тяхната степен на кристалност α .

Плътността на кристалните участъци $\rho_{кр}$ се определя от рентгеновите изследвания, като за кристалния образец могат да се пресметнат

параметрите на елементарната клетка. Така се изчислява т.нар. идеална плътност на кристала. Ясно е, че така пресметнатата величина се отличава от действителната плътност на кристалните области в един частично кристален полимер. За плътността на аморфните области $\rho_{ам}$ обикновено се използва опитно определената плътност на напълно аморфна проба от изследвания полимер. Това става като стопилката на частично кристалния полимер се охлади бързо (шоково) и на получената проба се определи опитно плътността.

7. Хроматографски методи

Хроматографията се използва за разделяне на смеси от вещества на базата на разпределянето на последните между две фази, едната от които е неподвижна. Разделянето се осъществява благодарение на различната сорбционна способност на неподвижната фаза спрямо отделните компоненти на пробата. Неподвижната фаза може да бъде активно твърдо вещество или неподвижна течност.

Хроматографските методи се делят на:

1) течна-течна хроматография (при нея двете фази са течни и едната е известна още като раделителна);

2) адсорбционна хроматография (с неподвижна твърда и подвижна течна фаза). Към адсорбционната хроматография спада гел-проникващата. Основава се на способността на макромолекулите с различна дължина да проникват в порести тела на различна дълбочина в порите. Тя позволява разделянето на макромолекулите по размери, независимо от природата на фракционираните компоненти.

Газова хроматография (подвижната фаза е газ, а неподвижната е течност).

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. 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] Rahnev Ivelin and Rimini Gaetano, *Isotropy equilibrium of the double woven fabric with cotton face and wool reverse fibrous compositions*, *Proceedings*, 2017. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Issues, Volume 254, 2017, 17th World Textile Conference AUTEX 2017 - Shaping the Future of Textiles, 29–31 May 2017, Corfu, Greece, Accepted papers received: 6 October 2017, Published online: 8 November 2017, DOI: 10.1088/1757-899X/254/9/092003, EID: 2-s2.0-85035002762
- [37] 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
- [38] J. Rouse, M. Van Dyke, *A Review of Keratin-Based Materials for Biomedical Applications*, *Materials J.*, 3, p. 999, 2010
- [39] 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
- [40] Rahnev Ivelin, *Probabilistic localization of the yield point into the rheogram of the textile thread*, ISBN 978-606-685-276-0, 15th AUTEX World Textile Conference 2015, June 10-12, 2015, Bucharest, Romania, 2015
- [41] 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