

<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0003.02>

**ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО,
КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО
ВИДОВЕ ПОЛИМЕРИ С ПРИЛОЖЕНИЕ В ТЕКСТИЛНОТО,
КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО -
СИНТЕТИЧНИ ХЕТЕРОВЕРИЖНИ ПОЛИМЕРИ.
ПОЛИУРЕТАНИ (PU).
ПОЛИАМИДИ (РА). ПОЛИЕСТЕРИ (PES)**

Дарина ЖЕЛЕВА

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

РЕЗЮМЕ

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

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

POLYMERS IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION TYPES OF POLYMERS WITH APPLICATION IN TEXTILE, LEATHER AND FOOTWEAR PRODUCTION - SYNTHETIC HETEROCHAIN POLYMERS. POLYURETHANES (PU). POLYAMIDES (PA). POLYESTERS (PES)

Darina ZHELEVA

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

ABSTRACT

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

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

Част III

Видове полимери с приложение в текстилното, кожарското и обувното производство

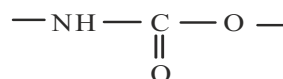
В зависимост от произхода, начина на производство и химичния състав полимерите се разделят на две големи групи – **естествени (природни)** и **химични**. **Естествените** се делят на: **растителни** (целулоза, естествен каучук и др.) и **животински** (колаген, кератин и др.), а **химичните** на: **изкуствени** (вискоза и др.) и **синтетични** (полиетилен, полиестери, ПАН, синтетични каучуци и др.).

Синтетични хетероверижни полимери Полиуретани (PU)

I. Полиуретани (PU, UR) - характеристика

Полиуретани се наричат полимери, съдържащи значително количество **уретанови групи**, независимо от останалата част на макромолекулата. Тази група полимери се получава посредством реакция на полиприсъединяване.

Уретановите полимери се получават при взаимодействие на **полиизоцианати** (предимно диизоцианати) с вещества, които съдържат няколко **хидроксилни групи** в молекулата си (напр. гликоли, полиестери с крайни хидроксилни групи и др.).

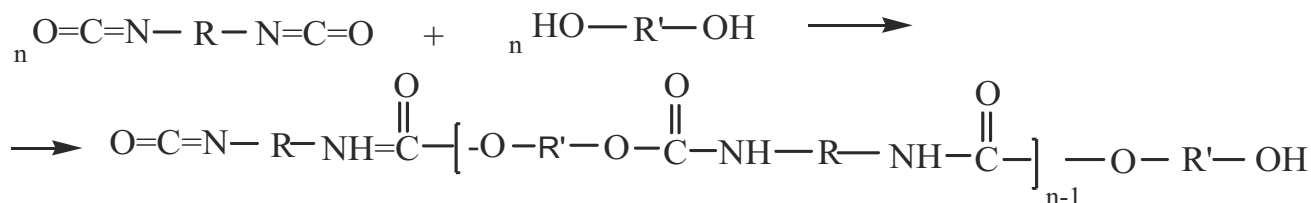


Всъщност уретановата група се получава при взаимодействие на изоцианати и хидроксилни групи.

Хидроксилсъдържащите вещества, участващи в реакцията, обикновено съдържат и други реакционноспособни групи, поради

което в синтезираните уретанови еластомери са налице още амидни, карбамидни, естерни, етерни групи, също ароматни и алифатни радикали и др.

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



Главната верига съдържа азотни и кислородни атоми, следователно полиуретаните се отнасят към групата на хетероверижните еластомери. При увеличаване броя на функционалните групи в молекулата на единия или в двата компонента до три и повече, могат да се получат разклонени или омрежени полимери.

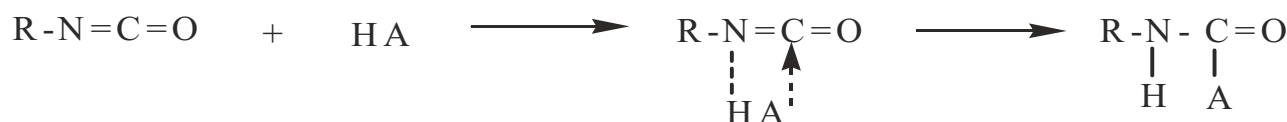
Полиуретаните са полимери, при които е възможно целенасочено да се регулира броя на напречните връзки, гъвкавостта на полимерните макромолекули и характера на междумолекулните взаимодействия. Това именно дава възможност полиуретаните да се използват като разнообразни материали – твърди и меки еластомери, твърди и еластични пеноматериали, влакна, пластмаси, различни термореактивни покрития.

II. Основни изходни компоненти за синтез на полиуретани

1.1. Изоцианати

Повечето от химичните отнасяния на полиуретаните се определят от свойствата на изоцианатната група. Тя е силно ненаситена, на което се дължи нейната реактивоспособност с други съединения, както и между самите изоцианатни групи.

При реакции със съединения, съдържащи активен водород, той се присъединява към азота на изоцианатната група, а останалият радикал **A** – към въглерода на карбонилната група:



Изоцианатите реагират със съединения, които съдържат **ОН**-група (алкохоли, феноли, H_2O , карбоксилни киселини, неорганични киселини); със съединения, които съдържат **NH**-група (първични, вторични алифатни амини, NH_3 , хидразин, аминокиселини, амиди, карбамиди, уретани); със съединения, които съдържат **SH**-група (меркаптани, тιοфеноли). Те реагират по между си чрез димеризация и тримеризация, при което се получават хетеропръстени.

Основните взаимодействия на изоцианатната група със съединения, съдържащи активен водород, са следните:

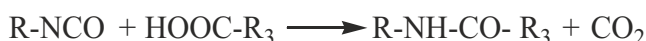
▪ с алкохоли до уретани:



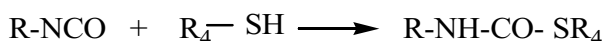
▪ с амини до субституирани карбамиди:



▪ с органични киселини до амиди на карбоксилни киселини, съпроводени с отделяне на CO_2 :



▪ с меркаптани до тиюретан:



▪ при получаване на **пенополиуретани (PPU)** е важна реакцията с **водата**, при която 2

молекули изоцианат реагират с 1 молекула вода. При нея най-напред възниква един амин и

се отделя CO_2 , след което аминът взаимодейства с изоцианата до получаване на карбамид:

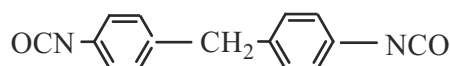


Когато при взаимодействието единият от реакционните компоненти е в излишък се получава предполимер, съдържащ в излишък крайни функционални групи, съответно изоцианатни или хидроксилни.

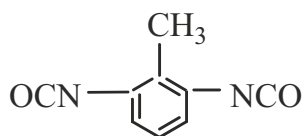
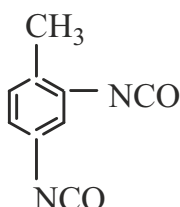
Използват се голям брой изоцианати за производството на полиуретани, по-важни от които са:



1,6-хексаметилен диизоцианат (Десмодур H); HDI



4,4'-дифенилметандиизоцианат; MDI



2,4- и 2,6-толуилендиизоцианат (Десмодур T); TDI

Изоцианатите, използвани в полиуретановата химия имат едно общо название – десмодури.

полиестералкохоли (полиестерполиоли) и 2) полиетералкохоли (полиетери) с крайни ОН-групи.

1.2. Хидроксилсъдържащи компоненти

При производството на PU се използват хидроксилсъдържащи компоненти, които в повечето случаи са полимерни съединения с крайни **ОН**-групи. Често се наричат **десмофени** или **десмоколи**.

Могат да се използват различни диоли (гликоли), попадащи в две основни групи: 1)

а) полиестерполиоли

Полиестерполиолите се получават на база поликондензационни реакции между дикарбоксилни киселини (адипинова; фталованхидрид) с излишък на диоли (етилен-, пропилен-, диетиленгликол) или смес от диоли и триоли (глицерин, хексантиол) по следната схема:



Свойствата на получавания PU зависят от структурата и молекулната маса на полиестерполиолите. Например, PU на база естери на адипиновата киселина са по-еластични и по-меки от тези на фталовата.

б) полиетерполиоли

Полиетералкохолите съдържат етерна група (C-O-C) и се получават от етиленов и пропиленов оксид и алкохоли.

Многофункционалните полиетералкохоли имат 4 и повече ОН-групи. Може да се естерифицират с органични киселини. Те са вискозни течности и при реагиране с диизоцианати и ако са взети в излишък се получават предполимери, способни за по-нататъшно реагиране с изоцианати.

1.3. Спомагателни вещества и добавки

а) катализатор

Познати са 3 групи действащи катализатори: терциерни амини; алкални вещества; металорганични съединения. Те регулират процеса на взаимодействие между изоцианата и полиола.

б) удължители (омрежители) на полимерната верига

Удължителите (омрежителите) на полимерната верига представляват нискомолекулни бифункционални съединения, които поради голямата си подвижност лесно свързват отделни полимерни вериги и ги удължават или омрежват. Това се прави най-често при получаване на меки и еластични PU. За тази цел се използват следните удължители на веригата: нискомолекулни диоли или при еластомерите – диамини.

в) пенители (порообразуватели)

При пенополиуретаните (PPU) най-често се използва реакцията между изоцианата и водата. Недостатък на този метод е получаването на открити пори и дифундирането на CO₂, поради което изделието се свива. Затворени и устойчиви пори се получават с използване на вещества като: CFCI₃, CF₂Cl₂.

г) стабилизатори на пясната (пеностабилизатори)

При получаването на PPU е необходимо да се синхронизира образуването и втвърдяването на пясната. Използват се йоногенни и нейоногенни ПАВ.

д) други добавки

Такива могат да бъдат: ПАВ; пълнители; пигменти; омекчители и пластификатори; противостарители и др.

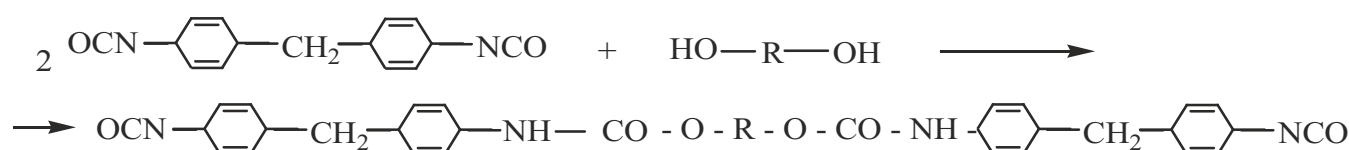
2. Синтез на полиуретани (PU)

Полиуретаните могат да бъдат синтезирани по различни методи, но за целите на обувната промишленост се получават най-често при взаимодействие на 4,4'-дифенилметандиизоцианат и полиестерполиол, а за получаването на вискоеластични синтетични влакна се използват мономерите: хексаметилендиизоцианат и бутандиол. В системата се добавят още и вода (за получаване на PPU), катализатори (амини или оловни съединения) и нискомолекулен диол. За да се увеличи разпенването се добавят пенители, които са леснокипящи течности, например CFCI₃. Понякога се добавя и силиконово масло като диспергатор.

Фази на процеса на получаване на пенополиуретани (PPU):

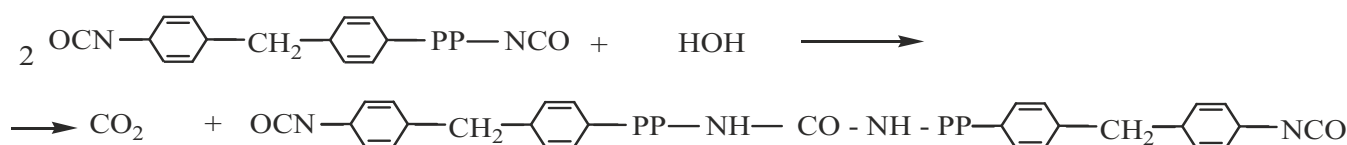
2.1. Взаимодействие на диизоцианата с полиестерполиола:

Това взаимодействие трябва да се провежда при излишък на изоцианатни групи спрямо хидроксилните в системата. Като краен резултат се получава предполимер (PP), който притежава крайни изоцианатни групи:



2.2. Реакции на предполимера (ПП) с водата:

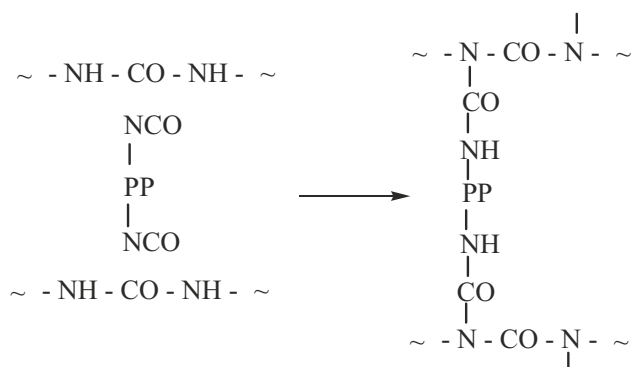
В резултат на това взаимодействие се свързват различни количества предполимер и се получава уретанов каучук (UR), който е



Показаните взаимодействия целят получаване на отделни дълговерижни продукти, гарантиращи еластомерния характер на продуктите. За същата цел могат да се използват и други удължители на веригата – диамини.

2.3. Пространствено омрежване

В пространственото омрежване участват наличните в полимерните вериги карбамидни и уретанови групи и предполимерни вериги с крайни изоцианатни групи. Всъщност става омрежване на полимерните вериги с образуване на биуретови или алофанатни групи. При участие на карбамидните групи възникват биуретови групи:



В крайна сметка, след протичане на описаните три фази, се получава готов PPU материал, в чиято структура са налице уретанови, карбамидни, алофанатни, биуретови, естерни, етерни и други групи. В зависимост от подбора

разпенен от отделящия се CO_2 . Включват се и нискомолекулни диоли, които също свързват линейно предполимера, като броят на свободните изоцианатни групи трябва да бъде по-голям от хидроксилните:

на изходните продукти и добавките е възможно значително да се изменя структурата на омрежващия полимер, а заедно с това и физикомеханичните характеристики на готовия продукт.

Ако въпреки всички взаимодействия в материала останат свободни NCO-групи, те реагират с влагата от въздуха, така че в готовите материали липсват свободни такива, а това му осигурява устойчивост.

В промишлени условия PPU могат да се получават по 2 основни метода: едностадийен и двустадийен, които се различават по начина на подаване на сместа и смесването на основните компоненти:

1) Едностадийен метод

Изходните компоненти са поставени в различни резервоари, като към полиола са включени всички добавки. Двата компонента се темперират и подават в дозатори, където автоматично се отмерва необходимото количество. Оттам количествата попадат в общ смесител, където се извършва много интензивно разбъркване. В смесителят се разбъркват диизоцианата, смолата (полиола), H_2O , катализаторите, стабилизаторите, емулгаторите и разпенващото вещество се смесват едновременно. Преди да започне процесът на пенообразуване сместа се влива в пресформите. Образуването на пена започва ~10 s след смесването

и завършва след 1-2 min. Сместа запълва половината от обема на формите и тук започва пенообразуването в резултат на отделения CO_2 и увеличения обем запълва цялата форма. Предимството на този метод е бързото втвърдяване на PPU и лесното съхраняването на изходните компоненти. Недостатъци на метода са необходимостта от много точно дозиране на изходните компоненти и трудното регулиране на сложния химичен процес. Този метод се използва за директно отливане на обувни ходила и едновременно закрепването им към саята.

2) Двустадийен метод

Двустадийният метод се провежда в 2 разновидности – с предполимер и с псевдо-предполимер. Този метод за получаване на ППУ се използва за производство на отделни обувни ходила, които чрез залепване се включват в готовите обувни изделия.

Получаването на влакна се извършва от стопилка, като особено важно е високомолекулният полимер да не се окислява.

Овлакняването може да протече и по метода на мокрото предене, чрез коагулация в утаителна баня или по метода на сухото предене чрез изпаряване на разтворителя.

3. Свойства на полиуретаните

Между леенето на полиуретани (PU) и леенето на PVC, PE, термоеластопласти, каучукови смеси и др. има принципна разлика. В процеса на отливане на готовите изделия от PU се извършва и самото синтезиране на PU в резултат на протичане на сложни химични взаимодействия. При леенето на останалите полимери такива процеси не протичат. Единствено при леенето на каучукови смеси протича процес на вулканизация, т.е. омрежване на готовия полимер.

Уретановите каучуци (UR) се преработват по обикновените начини на каучуковата технология и вулканизират при 100-150°C, с допълнително количество изоцианат (например, 1,5-нафтилендиизоцианат; 2,4-толуилендиизоцианат и др.). Структурирането се извършва в резултат на взаимодействието на изоцианатните групи на вулканизиращия агент с амидните, уретановите и хидроксилните групи в молекулните вериги на еластомера. Уретановите каучуци вулканизират и с органични пероксиди и с полихалогенни съединения.

Благодарение на ниската температура на топене полиуретаните лесно се преработват под формата на влакна и текстилните изделия се получават по метода на сухото предене, леене под налягане и пресоване. Полиуретановите влакна (*перлон*) се характеризират с по-добра термична и термоокислителна стабилност, отколкото полиамидните влакна (*найлон*), притежават по-висока хидрофобност и по-ниска температура на размекване. Влакната тип „спандекс“ (*ликра*) се характеризират с напълно обратима деформация над 600%. Изходни компоненти за влакната *ликра* са: полибутандиол с молекулна маса 5000, толуендиизоцианат и хидразин.

Химичните свойства на PU зависят в значителна степен от тяхната структура. При обикновени условия те са устойчиви на действието на основи, разредени киселини. Те се разтварят във фенол, крезол и концентрирана сярна киселина.

PU имат **висока устойчивост** на действието на кислорода от въздуха, имат **висока адхезия** към редица материали.

Вулканизатите от UR имат **висока якост и изключителна износоустойчивост**.

PU като материал се е наложил в обувното производство за ходила благодарение на следните предимства:

- лек материал с ниска плътност и пореста структура;
- висока износоустойчивост;
- възможност за отливане в различни форми;
- възможност за отливане на ходила с голяма дебелина, но с малка маса;
- високи топлоизолационни свойства;
- добри фрикционни свойства;
- добра мекота и гъвкавост;
- добра устойчивост на масла и химикали.

Недостатъци:

- висока цена;
- трудно обслужване на машините, строг контрол на процеса;
- поява на напуквания на ходилата при ходене.

4. Употреба на PU

4.1. За производство на влакна

„Спандекс“ влакната (т.нар. *ликра* и *вирен*) намират широко приложение в смеси с почти всички видове природни и химични влакна за: чорапни изделия, бельо и бански артикули, медицински приложения (наколенки), спортни облекла и др. PU влакна се използват и за технически изделия: филтри, електроизолационни тъкани и др.

4.2. Като покритие при производството на синтетични лицеви кожи

Синтетичните кожи с покритие от PU наподобяват естествените кожи по санитарно-хигиенни свойства, притежават подходящи физико-механични показатели и най-важното голяма мекота, което свойство има значение при употребата им в галантерийната промишленост. Синтетични кожи от този вид са: *корфам*, *кларино*, *патора* и др.

4.3. Като база за полиуретанови лепила (ПУЛ)

Това са вторите по важност лепила за основно залепване в обувната промишленост. Те се прилагат в случаите, когато полихлоропреновите лепила-разтвори не са в състояние да осигурят здрав лепилен шев, например при лепене на материали на база PVC, при лепене на кожени материали с повишено съдържание на намаляващи вещества, при лепене на PU материали. ПУЛ се отличават с висока адхезия към много материали (дърво, кожа, каучук, пластмаси, метали, стъкло и др.) благодарение на полярните си изоцианатни групи $-N=C=O$. Основният им недостатък е свързан с тяхната токсичност.

Полиуретановите лепила в обувната промишленост се използват под формата на лепила-разтвори. В повечето случаи те са двукомпонентни. Като алтернатива на лепилата-разтвори са създадени лепилата-дисперсии с оглед на токсичността им.

4.3.1. Като материал за изготвяне на ходила

За тази цел се използват изключително пенополиуретанови еластомери (PPU), които притежават изброените по-горе свойства.

PPU се използват за изготвяне на отделни формовани ходила по двустадийния метод. Готовите ходила се закрепват към саята чрез ПУЛ. На второ място PPU се използват за получаване на ходила по еднотадийния метод (леене без налягане). При този метод синтезирането на полимера, формоването на ходилото и закрепването му към саята се извършва едновременно.

4.3.2. За дообработващи покрития на обувни изделия

Въвеждането на полиуретановите лакове в обувната промишленост създава възможност да се произвеждат изделия с добра устойчивост на вода и органични разтворители, спрямо механични повреди, замърсявания и възможност за по-дълга експлоатация без специално поддържане.

4.3.3. Други области на употреба

- като топлоизолационен материал (материали за обувната промишленост, изолатор за хладилници, като подплата на дрехи и др.);
- като звукоизолационен материал (в строителството и промишлеността).

Синтетични хетероверижни полимери Полиамиди (РА). Полиестери (РЕs)

I. Полиамиди (РА)

1. Синтез на полиамиди

Полиамидите /РА/ са полимери, съдържащи във веригата си амидна група (-NHCO). Те представляват хетероверижни полимери,

съдържащи азот във веригата си. Макромолекулите на синтетичните РА имат следния химичен строеж:



или



където R е въглеродна верига с определен брой (-CH₂) групи.

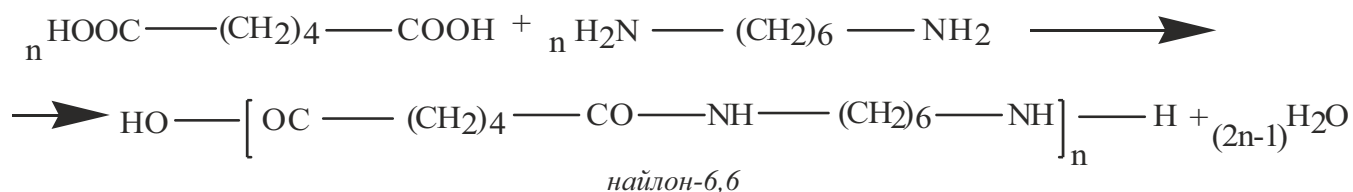
Всъщност макромолекулите се състоят от повтарящи се амидни групи разположени между дълги въглеродородни остатъци.

Полиамидите (РА) могат да се получат по 3 начина:

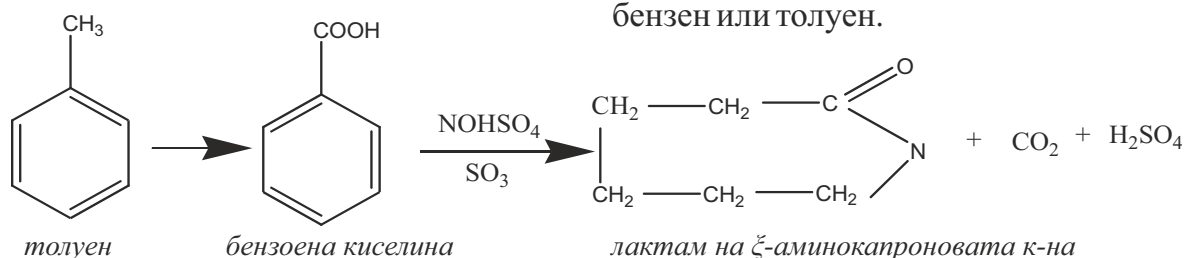
- посредством поликондензация на дикарбоксилни киселини и диамини;
- поликондензация на ω-аминокиселини;
- полимеризация на лактами на аминокиселини.

1.1. Полихексаметиленадипинамид /найлон-6,6/

Получава при поликондензация на адипинова киселина и хексаметилендиамин по следната схема:



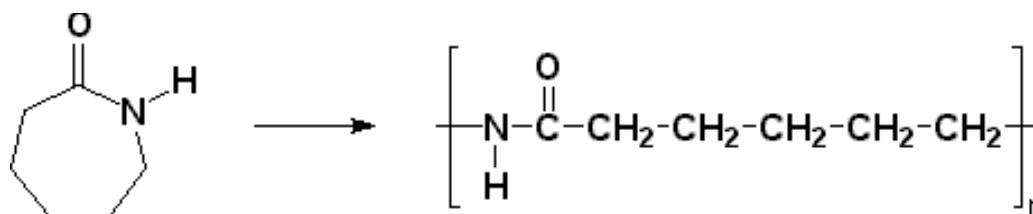
Полихексаметиленадипинамидът е полимер, намиращ основно приложение за синтетичното полиамидно влакно (найлон 6,6).



1.2. Поликапроамид /найлон-6 или капрон/

Получава при полимеризация на ε-капролактam, който от своя страна може да се получи по различни начини – от фенол, бензен или толуен.

Характерна особеност на полимеризацията на цикличните съединения за разлика от верижната полимеризация и поликондензация е, че превръщането на мономерите в линейни полимери протича без възникване на нови химични връзки. Например, амидната връзка



Поликапроамидът се използва за получаването на синтетичните поликапроамидни влакна, носещи търговското наименование *найлон-6*. Тези влакна се характеризират с висока еластичност, устойчивост на многократна деформация и на изтриване. Имат ниска термоустойчивост, светлоустойчивост и гладка стъклообразна повърхност.

2. Свойства на РА

Независимо от природата на изходните мономерни и метода на синтез всички полиамиди съдържат полярната амидна група. Благодарение на силните междумолекулни взаимодействия, обусловени от полярните свойства, полиамидите представляват трудноразтворими високотопими полимери с $T_m \sim 180-250^\circ\text{C}$.

РА са твърди, роговидни вещества с бял до светложълт цвят. Те са нетоксични. Устойчиви са на действието на бактерии, плесени, ензими, растителни и минерални масла, но са неустойчиви на действието на светлината - стават крехки и пожълтяват. Механичните свойства на РА зависят от степента на кристалност. Синтетичните РА са в състояние да поглъщат вода. Характеризират се с **висока степен на кристалност**. Тези полимери в ориентирано състояние се отличават с **висока здравина и еластичност**, свързани с големите междумолекулни взаимодействия. Полиамидите се

–**NH–CO–** при ϵ -капролактама (амид на капроновата киселина) не се разпада при отваряне на пръстена и същата тази връзка се разполага между отделните мономерни остатъци в макромолекулата:

използват преди всичко за производство на синтетични влакна.

Адхезионните свойства, както и голямата здравина и химическа устойчивост на РА се дължат главно на амидните групи, които имат свойството да образуват водородни връзки. Ето защо едно от направленията за употреба на РА е под формата на лепила и лакове. Като лепила–стопилки се използват само нискомолекулни РА, поради което се наричат полиамидни смоли. Използват се основно РА на база малеинова киселина и метилендиамин.

Лепилата–стопилки представляват термопластични композиции, които не съдържат разтворители или вода. Те преминават във вискозно-течно състояние при нагриване и бързо се връщат в твърдо състояние при охлаждане при стайна температура. Това им свойство е важно и е база за идентифициране на процесите на залепване в редица промишлености – мебелна, обувна и др. Те са изградени главно на база полиестери /PEs/, полиамиди /РА/, съполимери на етилена с винилацетата, съполимери на фталовата и терефталовата киселина и етиленгликол и др. Свойствата на тези лепила–стопилки могат да се изменят чрез подбор и смесване на изходните компоненти, чрез съвместяване на различни полимери или чрез добавка на пластификатори и други вещества. Лепилата–стопилки се произвеждат

под форма на гранули, след като е подбран съответния състав на лепилото. В полиамидните лепила за повишаване на адхезионните свойства се добавят бутилфенол-формалдехидни смоли и колофон, както и стабилизатор.

Химичният строеж на РА влакна наподобява този на природните влакна, но се различава от тях по страничните разклонения на макромолекулата. Освен това част от крайните групи се блокират при процеса на получаването им и количеството на крайните аминогрупи е много по-малко отколкото при вълнените и на фиброиновите влакна. Макромолекулното взаимодействие е в резултат на водородни връзки и вандерваалсови взаимодействия. Това води до стабилизиране на структурата и до по-голяма склонност към кристализация. Подобно на другите синтетични влакна и РА има двуфазов строеж (кристална и аморфна фаза).

Хетероверижните полимери (включително полиамидните влакна) са основния дял от произвежданите синтетични влакна. Всички РА влакна се формуват от стопилка. Технологичният процес включва: 1) синтез на полимера; 2) формуване на влакната; 3) изтегляне и облагородяване на влакната. В повечето случаи се багрят в етапа на стопилка.

Основни характерни свойства на полиамидните влакна са висока здравина при скъсване, висока еластичност, висока устойчивост на изтриване и многократна деформация. Ниското съдържание на хидрофилни групи обуславя ниската степен на набъбване на влакната във вода. Характеризират се с ниска термо- и светлоустойчивост, неприятен опип, гладка и блестяща повърхност, наелектризират се. Влакната пожълтяват в резултат на фотоокислителна деструкция.

Полиамидните влакна са чувствителни на действието на киселини, което е резултат от хидролизата на пептидната връзка в амидната група. Разтварят се в мравчена киселина.

Относително са устойчиви на действието на алкални агенти. Твърде чувствителни са към окислителни (натриевия хипохлорит и водородния пероксид, които се използват в текстилната практика за избелване на влакна, деструктират РА влакна). В полярни органични разтворители (фенол, крезол) РА влакна се разтварят.

Сравнително съвременна насока в производството на ПА влакна е получаването на влакна от модифицирани полимери. Модификацията използва следните методи: нарушаване регулярността на строежа на макромолекулите; изменение на съотношението и въвеждане на нови функционални групи; въвеждане на ароматни ядра и хетероцикли; синтез на присадени и блоксъполимери.

Арамидни влакна

Арамидните влакна представляват ароматни полиамиди, които са с повишена термоустойчивост. Тези полимери не са гъвкави, а с твърди макромолекули (съдържат фенолни и амидни групи, които са свързани с бензеновото ядро).

Първата разработена търговска марка технологични влакна е Kevlar – за армиране на автомобилни гуми и като заместител на стоманените влакна.

Арамидните влакна се характеризират с много висока специфична здравина до скъсване (3600 МПа). Имат отлични топло- и електроизолационни свойства, трудногорими са. Недостатъците са: ниска устойчивост на многократно огъване и ниска устойчивост на киселини и основи.

2. Приложения на РА

3.1. В текстилното производство

За производство на синтетичните влакна: поликапроамид (*найлон-6*) и полихексаметиле-

надипинамидни влакна (*найлон-6,6*). Тези два основни типа РА влакна намират приложение като:

§ гладки и текстурирани коприни самостоятелно или в смеси с други химични влакна (за чорапни и трикотажни изделия; спортни облекла);

§ кордни и технически коприни (за автогуми, транспортни ленти, за филтърни материали и др.);

§ арамидните влакна се използват за изработване на бронезащитни противокуршумни жилетки, защитни прегради, електрически инсталации, армиращи ленти, термозащитни и облекла за химически производства, за космонавтиката и др.

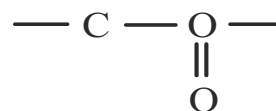
1.2. В обувната промишленост

Лепилата на база РА се използват като лепила-стопилки, които служат за спомагателно залепване при изготвяне на обувни изделия, например при подгъване края на детайлите на саята, закрепване на саята към табана и др.

II. Полиестери (PEs)

1. Получаване и свойства на PEs

Полиестерите са хетероверижни полимери, съдържащи кислород в основата верига под форма на *естерна група*:

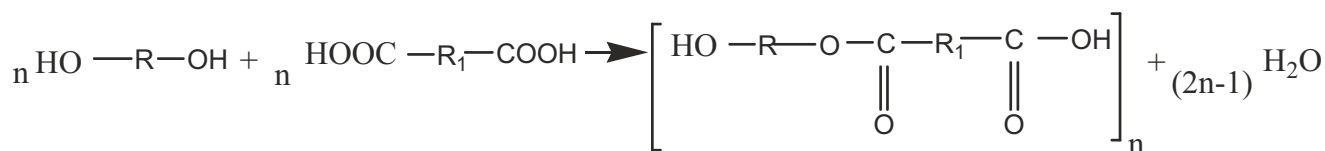


Полиестери с линеен строеж могат да се получават при поликондензация на дикарбоксилни киселини и двувалентни алкохоли.

Тримерни (омрежени) полиестери се получават при взаимодействие на полифункционални киселини и алкохоли.

В зависимост от вида на изходните компоненти се получават термопластични или термоактивни продукти.

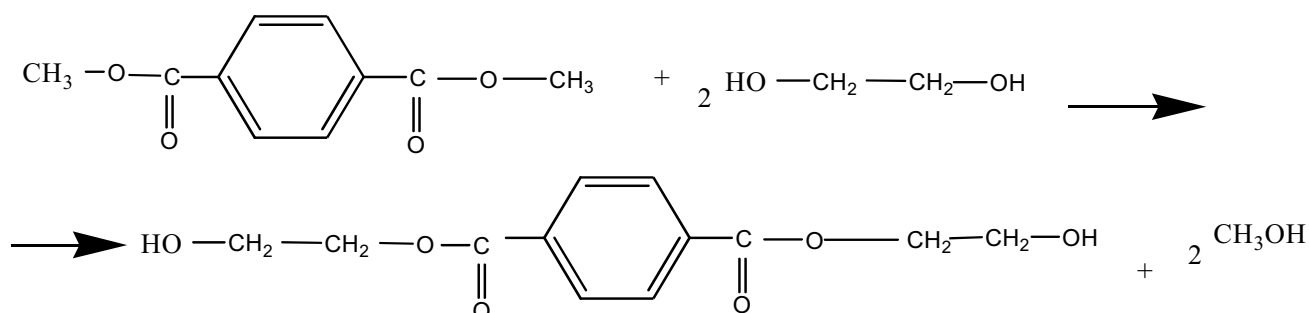
Получаването на полиестери с линеен строеж, които имат термопластични свойства, може да се изрази със следната реакция:



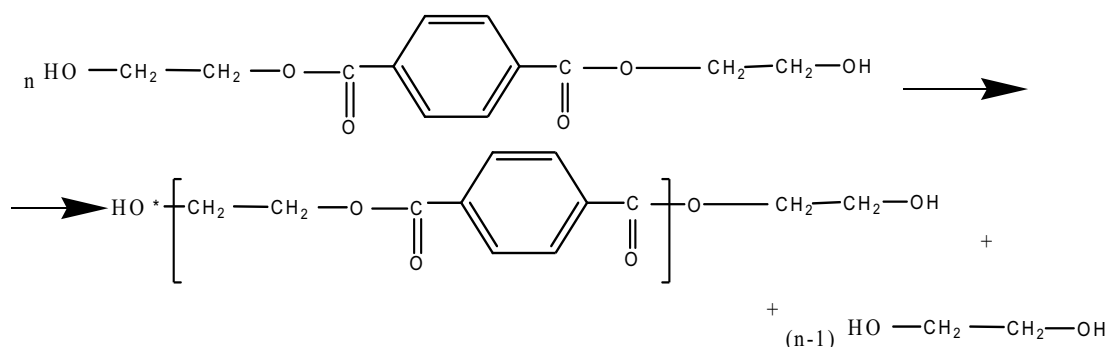
1.1. Полиетилентерефталат (PET)

Представлява хетероверижен полиестер на терефталовата киселина и етиленгликола. Получава се при взаимодействието на диметил-

терефталат с етиленгликол в стопилка. Синтезът протича в два стадия – взаимодействие на диметилтерефталата с етиленгликола:



Следващият етап е поликондензация на дигликолтерефталата до получаване на полимерния продукт:



Стопилката на полимера представлява много вискозна течност със светложълт цвят, която при охлаждане се превръща в твърдо, прозрачно, аморфно вещество. При повторно нагряване полимерът кристализира като загубва прозрачността си. Притежава много висока температура на топене 250-275 °C и висока молекулна маса ~ 15000÷30000. Устойчив е на редица киселини, но е неустойчив на действието на солна, сярна и азотна киселина. Устойчив е на действието на редица разтворители.

Полиетилентерефталатът е полимер с много ниско водопоглъщане до 1%. От него се изготвят филми, покрития, влакна, както и термопластични лепила за обувната промишленост, а като влакнообразуващ полимер – се използва за изготвяне на конци също за обувната промишленост.

Влакната на база PET се характеризират с висока механична здравина и значителна термоустойчивост, устойчивост на светлина, УВ-лъчение, съпротивление на изтриване и на окислителни, хидрофобни са. Характеризират се с висока немачкаемост в сухо и мокро състояние, устойчивост на действието на микроорганизми, притежават висока топлоизолационна способност. Тези влакна имат висок начален модул на еластичност, поради което са много подходящи за изработване на изделия с повишена формоустойчивост и ниска склонност към мачкане. При горене се топят и се само-

запалват при ~510°C.

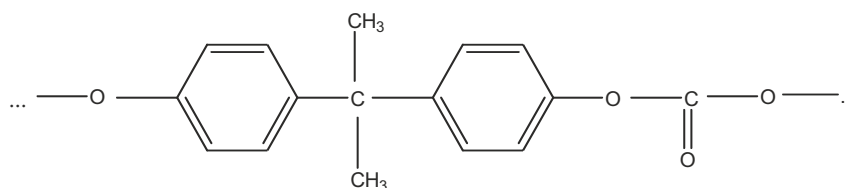
При нормални условия тези влакна имат добра устойчивост спрямо разредени минерални и органични киселини, докато основи при определени условия разяждат повърхността им. На това свойство се основава т.нар. процес алкализация на **PEs** влакна, който има за цел подобряване на някои техни свойства, както опип и багрилна способност. Влакната са с висока устойчивост на окислителни и използваните в химиското чистене разтворители.

Недостатъци на **PEs** са: високата им склонност към наелектрезиране, която е причина за лесното им замърсяване; влошено транспортиране на влага и пот, което създава дискомфорт при носене на изделията; пилингообразуване; повишен афинитет към мазнини; трудности при багрене.

Понастоящем свойствата на влакната могат да бъдат променяни чрез физична и химична модификация. Така се получават високоздравените полиестерни коприни, влакната с намалена склонност към пилингообразуване, влакна с по-висока свиваемост.

1.2. Поликарбонати

Поликарбонатите са представители на ароматните полиестери с линеен строеж. Представяват полиестери на диоксифенилалкани и въглена киселина и съдържат карбонатна връзка. Имат обща формула от следния вид:



2. Употреба на полиестерите

2.1. За производство на химични влакна от полиетилентерефталат

Високата здравина, модул на еластичност и термоустойчивост на тези влакна ги прави подходящи за: кордни тъкани, транспортни ленти, филтърни материали и др. Значително и масово е приложението на PET влакната в сравнение с другите видове химични влакна в последните десетилетия.

Полиестерни влакна „памучен тип“ се използват самостоятелно или в смес с памук за изработване на тъкани за ризи, шлифери, летни костюми, блузи, работно облекло, спално бельо. Влакната „вълнен тип“ се използват за смеси с вълна и се изработват платове за горно облекло. Произвеждат се и нетъкани полиестерни изделия с приложение за подови покрития и технически цели.

2.2. Приложение на поликарбонати

От поликарбонати се изготвят също филми, влакна, а освен това машинни детайли и прибори, тъй като те притежават удароустойчивост и топлоустойчивост

2.3. В обувната промишленост под формата на лепила–стопилки

Тези лепила на база полиестери служат за спомагателно залепване при изготвяне на обувни изделия, например при подгъване края на детайлите на саята, закрепване на саята към табана и др. В този случай имат значение термопластичните свойства на полиестерите. Употребени самостоятелно или в комбинация с полиамиди и фенолформалдехидни смоли, те осигуряват термопластични лепила с висока адхезионна способност както в стопилка, така и в разтвор.

2.4. В обувната промишленост за производство на междинни детайли и спомагателни материали

Втората насока в употребата на полиестерите в обувната промишленост е за изготвяне на термопластични междинни детайли бомбета и фортове.

Влакнообразуващите полиестери имат значение за изготвяне на различни конци за обувната промишленост – главно за ушиване на саята.

Полиестерите се използват и като компоненти за изготвянето на полиуретани.

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 высокомолекулярных 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, 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. 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 облагодоряване, 1989
- [21] К. Димов, Химия и технология на химичните текстилни влакна, 1960
- [22] Б. Вулфхорст, 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. Воровъев, 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] Rahnev Ivelin, Equalized Rheology Reaction of the Twisted Blended Threads, 13th AUTEX World Textile Conference, May 22nd to 24th 2013, Dresden, Germany, ISBN 978-3-86780-343-4, Copyright ITM, TU Dresden, Germany, 2013
- [35] E. Jabbari, M. Khakpour, Biomaterials, 21, p. 2073-2079, 2000
- [36] S. Krimm, J. Bandekar, Adv. Protein Chem., 38, p.181, 1986
- [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] 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