

<https://doi.org/10.53230/tgm.1310-912X.2022.0004.01>

**ПОЛИМЕРИ В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО
И ОБУВНОТО ПРОИЗВОДСТВО.
ВИДОВЕ ПОЛИМЕРИ С ПРИЛОЖЕНИЕ
В ТЕКСТИЛНОТО, КОЖАРСКОТО И ОБУВНОТО
ПРОИЗВОДСТВО - СИНТЕТИЧНИ ЕЛАСТОМЕРИ
БУТАДИЕН-СТИРЕНОВ КАУЧУК (SBR), БУТАДИЕНОВ (BR),
ИЗОПРЕНОВ (IR), БУТИЛ КАУЧУЦИ (IIR),
БУТАДИЕН-АКРИЛОНИТРИЛОВ (NBR).
ЕТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТЕН КАУЧУК (EVA)**

Дарина ЖЕЛЕВА

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

РЕЗЮМЕ

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

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

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 текстилото, 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 еластомери
Бутадиен-стиренов каучук (SBR), бутадиенов (BR), изопренов (IR), бутил каучуци (IIR), бутадиен-акрилонитрилов (NBR). Етиленвинилацетатен каучук (EVA)

I. Синтетични каучуци - особености

1. Основни понятия

Каучукът е полимер с много гъвкави вериги в широк температурен интервал. В резултат на химично и физикохимично взаимодействие с подходящи вещества и в подходящи условия каучукът може да се превърне в материал с вискоеластични свойства (посредством процеса вулканизация). Високата еластичност се характеризира с това, че развиваните деформации са големи по стойност и обратими по природа.

За да бъде един материал **каучук**, той трябва да притежава следните свойства:

■ **гъвкавост;**

■ **висока деформируемост** (т.е. понася големи деформации без да се къса);

■ **еластичност** (т.е. възстановява първоначалната си форма след снемане на натоварването, като възстановява енергията, изразходвана за деформирането).

Каучукова смес - каучукът не се използва самостоятелно, той се смесва с други вещества, с които образува каучукова смес (композиция). Тези вещества, които се прибавят към каучука, за да образуват каучуковата смес и които са минимално необходими за тази цел, се нар. **ингредиенти**. Ингредиенти в каучуковата рецептура са: каучук, пълнител, вулканизиращ агент, ускорител, активатор, омекчител, диспергатор, пластификатор, противостарител и др. в подходящо съотношение. Всички други вещества, без които каучуковата композиция може да се използва, се означават като **добавки**. Добавката е вещество, което подобрява или целенасочено променя определени отнасяния на каучуковата композиция.

2. Класификация на каучуците

2.1. Според природата:

-- естествен каучук (ЕК);

-- синтетични каучуци (СК).

2.2. Според предназначението:

♦ **Каучуци с общо предназначение** (~ 92%) - NR, SBR, IR, BR, IIR, EPDM и др. Характерното за тези каучуци е, че макромолекулите им са изградени само от C- и H-атоми. Имат добри механични свойства при традиционни условия и запазват тези свойства продължително време;

♦ **Каучуци със специално предназначение** (~ 7%) - CR и NBR. Макромолекулите им съдържат някакъв хетероатом и притежават значителна устойчивост при определени условия;

♦ **Каучуци с много специално предназначение** (~ 1%) - тук спадат силоксановите (Q) и флуоркаучуците (F). Макромолекулите им съдържат освен C- и H- и други атоми. Някои могат да не съдържат C и H. Произвеждат се в много малки обеми и притежават значителна устойчивост.

Синтетичните еластомери, производни на дивинила (бутадиена) представляват основната група каучуци, използвани за изготвяне на различни обувни материали.

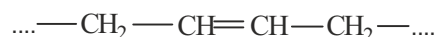
II. Видове синтетични каучуци: особености в структурата, свойства и приложение

1. Бутадиенов каучук /BR/

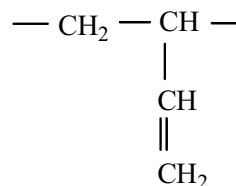
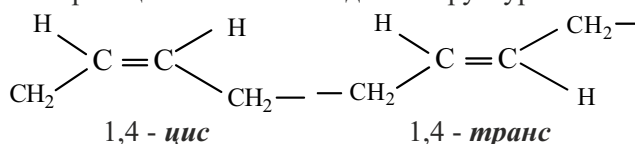
a) получаване на BR

Бутадиеновият каучук /BR/ е първият синтетичен каучук, който е бил произвеждан още през I-та Световна война чрез полимеризация на бутадиен с метален Na като катализатор.

Основното мономерно звено е бутадиена:



В зависимост от метода и условията на полимеризация възникват следните структури:



1,2 - структура

BR биват:

-- **стереорегулярни;**

-- **стереонерегулярни.**

b) свойства на BR

Плътността на всички каучуци е $0,90 \div 0,92 \text{ g/cm}^3$. Макромолекулите на полибутадиена се характеризират с висока гъвкавост, близка да тази на естествения каучук (NR). Газопроницаемостта е значителна.

Макроструктурата на молекулите на полибутадиена зависи главно от състава на катализатора. Стереорегулярните **BR** са аморфни полимери при охлаждане, но тези, които съдържат над 80% цис-конфигурация кристализират.

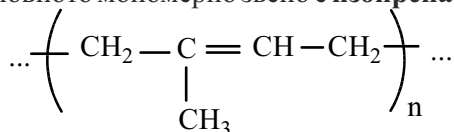
BR е високо еластичен. Характеризира се с **голяма студоустойчивост**, което се дължи на ниската t° на встъкляване / $T_g = -105^\circ\text{C}$ /; **голяма устойчивост на изтриване и износване; висока устойчивост на топлинно стареене**. Реакционната способност на стереорегулярния **BR** се определя от химичния строеж. Това означава, че той встъпва в химични реакции, характерни за ненаситените въглеродороди.

в) преработка на BR

Основен недостатък на **BR** е, че се преработва много трудно. Освен това има **много ниска „зелена” якост** (якост на суровата смес). За подобряване на преработваемостта му се напълва с масло и модификатори.

по строеж и химически състав с естествения каучук (NR) и с подобни свойства, но IR не може да замени NR.

Основното мономерно звено е **изопрена**:



Синтетичният IR съдържа 92-98% 1,4-цис конфигурация.

б) свойства на IR

IR имат $\rho = 0.91 \div 0.92 \text{ g/cm}^3$ и $T_g \sim -70^\circ\text{C}$; аморфен полимер при стайна температура, но кристализира при опън и при $t < 0^\circ\text{C}$.

IR се разтваря във въглеродородни разтворители (тетрахлорметан, хлороформ, толуен). **Не е устойчив на действието на киселини и основи.** Химичните свойства на IR са подобни на тези на NR. Характеризират се с **висока газонепроницаемост**.

в) преработка на IR

Произвежда се масленонапълнен IR; не се пластицира. Промислените синтетични IR се произвеждат с такава пластичност, при която не е необходима специална пластикация. Тези каучуци се преработват сравнително лесно.

Известен недостатък на IR в сравнение с NR е **ниската „зелена“ якост**. За подобряване ѝ се използват модификатори, които внасят в композицията полярни групи.

IR се характеризира с малки загуби на вътрешно триене, **висока лепливост** и **висока еластичност**, **висока студоустойчивост** и **високо съпротивление на изтриване**, които ги прави ценни материали в обувното производство.

г) свойства на вулканизатите от IR

Както ненапълнените, така и напълнените със сажди вулканизати на *цис*-1,4 IR имат **висока еластичност**. По съпротивление на износване тези вулканизати отстъпват на тези от NR.

д) приложение на IR

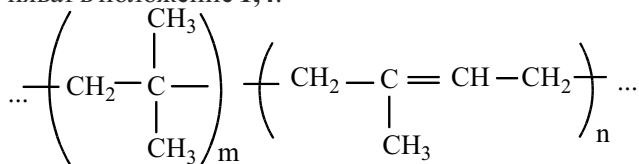
Вулканизатите от изопренов каучук се използват за производство на **ходила за обувки**.

Други приложения: за уплътнители; бебешки биберони; маркучи; участват в състава на автомобилните гуми.

4. Бутил каучук /IIR/ и халогенопроизводните му

а) получаване на IIR

Бутилкаучукът /IIR/ е каучук с общо предназначение, **съполимер на изобутилена и изопрена**. Количеството на изопреновите звена е много малко ~2-3%, което означава, че на 1 изопреново звено се падат 40 - 200 изобутиленови звена. Доказано е, че изопреновите звена се присъединяват в положение 1,4.



Това е единственият каучук, който се получава при катионна полимеризация, провеждана в разтвор при много ниски температури (-100°C). Полученият съполимер съдържа малко количество двойни връзки, т.е. изопреновите звена въвеждат малка ненаситеност, което позволява вулканизация със сяра и ускорители.

Полимеризацията при ниски температури определя голямата чистота на така произвеждания каучук.

б) свойства на IIR

IIR е неполярен каучук, молекулна маса $300000 \div 700000$; $T_g \sim -69^\circ\text{C}$. **IIR е аморфен полимер** в широк температурен интервал. Свойствата на IIR се определят от неговия химичен строеж - пространственото пречене от двете сравнително обемисти CH_3 -групи и малката ненаситеност. Това определя и специфичните отнасяния на IIR. Преди всичко той не кристализира при продължително съхранение.

Характерното свойство на IIR е **ниската газонепроницаемост**, по което свойство превъзхожда всички каучуци, с изключение на тиоколите.

Ниската степен на ненаситеност обуславя други ценни свойства - **устойчивост спрямо химически агенти** и **висока устойчивост на действието на O_2 , O_3 и UV-лъчите**, т.е. висока устойчивост на топлинно стареене.

в) преработка на IIR

IIR не се пластицират, тъй като лесно се смесват с ingredientите. Недостатък на IIR - поради ниската ненаситеност е **ниска скоростта на вулканизация**, следователно изисква ускоряване (чрез тиурамсулфиди) и висока температура на вулканизация ($160 - 180^\circ\text{C}$).

Друг недостатък - **трудно се лепи**, следователно има ниска адхезия към други материали. IIR не може да се смесва с други каучуци поради голямата разлика в скоростите на вулканизация.

г) свойства на вулканизатите от IIR

Вулканизатите от IIR се характеризират с много добри показатели:

- висока устойчивост на износване;
- високо съпротивление на разрастване на пукнатините;
- висока стабилност по отношение на топлинно, озонно и атмосферно стареене (дори без стабилизатори);
- добри електроизолационни свойства;
- добра устойчивост на химични агенти;
- позволяват високо напъване (до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучук);
- много ниска газонепроницаемост.

Притежават **следните недостатъци**:

- IIR проявяват слаба адхезия към други материали;
- вулканизатите от IIR проявяват по-голяма остатъчна деформация.

Поради доброто съпротивление на многократно огъване, **IIR има съществено значение за материалите, използвани в *обувната промишленост*.**

Трудното лепене като недостатък е избегнат при халогенопроизводните на ИР. Това са хлорбутил-каучук и бромбутилкаучук. При тях се подобрява залепването и става възможно смесването с други каучуци. При тези два вида каучуци с успех се прилага безсърната вулканизация, т.е. само със ZnO.

д) приложение на ИР

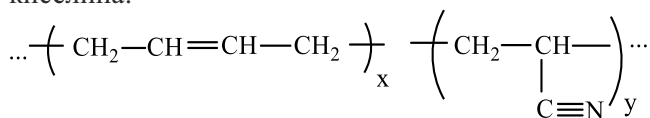
Намира приложение при производството на: **ходилната част на обувни изделия.**

Други приложения: за изработване на лепливи ленти и лепила-разтвори; за напоителни системи; покрития за резервоари; маркучи; тапи на фармацевтични шишета; надуваеми изделия; тампони за автомобили; изолация на кабели и др.

5. Бутадиенакрилонитрилов каучук /NBR/

а) получаване на NBR

Бутадиенакрилонитриловият каучук /NBR/ е каучук със специално предназначение. NBR е съполимер на **бутадиена и нитрила** от акриловата киселина:



Нитриловите звена придават **полярност** и специфични свойства на NBR. Получава се при емулсионна съполимеризация при висока и ниска температура.

б) свойства на NBR

Макромолекулата на съполимера е линейна. Бутадиеновите звена са свързани предимно в 1,4-структури, като преобладава *транс*-конфигурацията и 1,2-свързаните звена са ~10%. Средната молекулна маса е 250000÷300000.

NBR е **аморфен полимер** и **не кристализира**. Свойствата на NBR силно зависят от съдържанието на нитрилови групи.

Много важни свойства на този каучук са:

- **високата устойчивост на моторни масла, мазнини, разтворители;**
- **еластичност (гъвкавост) при ниски температури.**

NBR имат **много добра съвместимост** (като полярен каучук) с вещества, които съдържат полярни групи: с други полярни каучуци, с PVC, формалдехидни смоли и др.

С увеличаването съдържанието на нитрилови групи се понижава набъбването, следователно намалява разтворимостта в горива, масла и др. и се

повишава тяхната устойчивост. Студоустойчивостта на NBR е по-ниска при неполярните каучуци. С увеличаване съдържанието на акрилонитрил се повишава T_g , следователно се влошава студоустойчивостта им.

NBR са **полупроводници**. Газопроницаемостта е значително ниска. Смеси на основа NBR имат **много добра адхезия** към метали. При термично въздействие протича структуриране (взаимодействие на нитриловите групи), този процес се нар. термовулканизация. NBR се разлагат при 430 °C и се отделя токсичния циановодород.

в) преработка на NBR

NBR се преработва сравнително лесно. Поради полярния характер могат да се добавят пластификатори. Не се прилага термопластикация на смеси от NBR поради протичащите термоокислителни процеси на омрежване.

NBR се вулканизират с обикновени серни системи - сяра и ускорител (тиурам, алтакс, каптакс и др.). Съвместяват се много добре с други полимери.

г) свойства на вулканизатите от NBR

Тъй като NBR са некристализиращи еластомери и се характеризират с ниска якост на опън и за повишаване на якостта тези смеси се напълват с активни пълнители (сажди). Еластичността на вулканизатите от NBR е по-ниска в сравнение с други синтетични каучуци.

Вулканизатите се характеризират с:

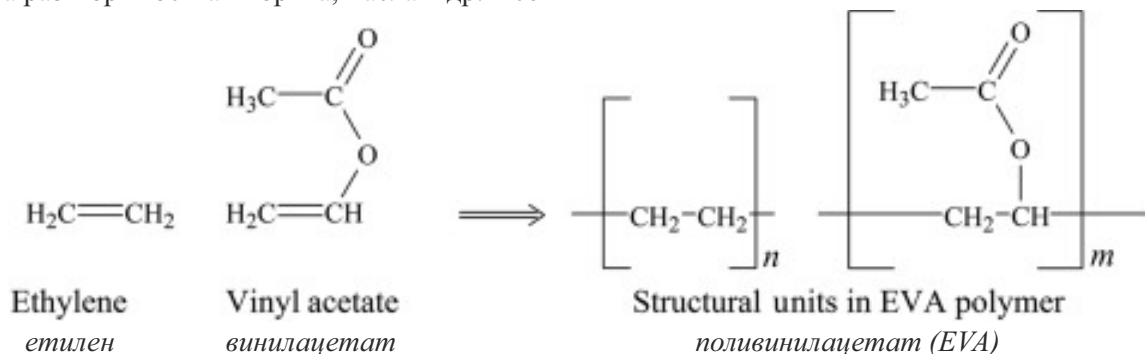
- добро съпротивление на стареене;
- високо съпротивление спрямо действието на агресивни среди;
- високо съпротивление на изтриване.

д) приложение на NBR

Поради наличието на тези предимства използването на NBR в каучуковите смеси за изготвяне на **ходилни детайли и материали за обувната промишленост** е наложителна. Използва се като лепило-разтвор за залепване на мек и твърд PVC, за полиестери, поликарбонати, за каучукови, кожени и текстилни изделия. Изработват се още редица изделия от този каучук: синтетични кожи, О-пръстени; маслоустойчиви уплътнители; изолация; ремъци и др.

6. Етиленвинилацетатен каучук /EVA/

Етиленвинилацетатът (EVA), известен също като полиетиленвинилацетат (PEVA), е съполимер на етилена и винил ацетата.



Тегловните проценти на винилацетата (VA) обикновено варират от 10 до 40%. Има няколко различни типа EVA съполимери, които се различават по съдържанието на винилацетат (VA) и начина на използване на материалите: 1) EVA (до 4% VA) се обработва като термопластичен материал; 2) EVA (от 4÷30% VA) се нарича термопластичен етиленвинилацетатен съполимер и е термопластичен еластомерен материал. Материалите с приблизително 11% VA се използват като лепила-стопилки; 3) EVA с висок дял VA (над 60%), се нарича **етиленвинилацетатен каучук**. EVA е един от материалите, популярно известни като експандиран каучук или пяна. Полиетиленвинилацетатът напоследък се превърна в популярна алтернатива на поливинилхлорида, тъй като не съдържа хлор.

Намира приложение в **обувното производство** за ходилната част на обувните изделия (с търговското наименование *Евапрен*). Произвежда се под формата на листов порест ходилен материал. В състава на сместа влизат още полиетилен високо налягане, като пълнители се използват калциеви или алуминиеви силикати и др.. Този каучук се омрежва посредством пероксидна вулканизация (170-180°C), добавят се и порообразуващи агенти. Вулканизатите си характеризират с добра устойчивост на озон, горещ въздух, добри физикомеханични свойства, ниска остатъчна деформация.

Някои производители на маратонки, като Nike, предлагат на базата на EVA компресионно формована пяна, използвана при производството на модели маратонки. Произвеждат се чехли и сандали от EVA, отличавайки се с лекота, формоустойчивост, без мирис, лъскави и по-евтини в сравнение с естествения каучук.

Етиленвинилацетатен полимер се използва под формата на лепила-стопилки.

Полимерни смеси на база еластомери. Методи за преработката им. Вулканизация

1. Полимерни смеси на база еластомери

Каучукът не се използва самостоятелно, той се смесва с други вещества, с които образува каучукова смес (композиция). Тези вещества, които се прибавят към каучука и са минимално необходими за тази цел, се нар. **ингредиенти**. Съставът на каучуковата смес се представя с рецептура.

1. Ингредиенти за каучукови смеси

Използват се много на брой ингредиенти за каучукови смеси, които могат да се разделят на 2 големи класа:

I клас - включва ингредиенти, въздействащи на такива свойства като еластичност, якост, условно напрежение при зададено удължение, твърдост, съпротивление на изтриване, стареене и др. Тези ингредиенти определят практически всички основни технологични свойства на каучуковите смеси. Те биват:

• **каучук и каучукоподобни полимери** - образуват основата на каучуковото изделие и са неговото

свързващо вещество (NR, SBR, IR, BR, IIR, CR, NBR, UR, др.);

• **пълнители** - пълнителите са високодисперсни неорганични и органични вещества, които се внасят в каучуковите смеси или в латекса за подобряването на физикомеханичните и технологичните свойства на техните вулканизати и второ да повишат стойността им. Подобряването на свойствата на каучука под влияние на пълнители, се нар. **усилване** - увеличаването на якостта на опън за некристализиращите каучуци, а за всички се подобряват еластичността, твърдостта, износоустойчивостта.

Пълнителите биват: **активни** - към тази група спадат саждите (високодисперсни органични продукти); **светли пълнители** (минерални, неорганични продукти) - силициева киселина, каолин, ZnO, MgO, креда, гипс и др.

• **пластификатори** - нискомолекулни или олигомерни органични вещества, които прибавени към полимерите понижават тяхната температура на встъкляване T_g , следователно подобряват студоустойчивостта на еластомерите. Те биват: минерални масла, смоли, мастни киселини и техни естери.

• **омекчители** - нискомолекулни или олигомерни органични вещества, които улесняват преработката на каучука, като повишават тяхната пластичност, намаляват твърдостта и в някои случаи подобряват адхезията, намаляват топлообразуването в процеса на смесване. Те не намаляват T_g , за разлика от пластификаторите, т.е. те не повишават тяхната студоустойчивост. Към омекчителите спадат: мазут, минерални масла, парафини, битуми, стеаринова киселина, естери на киселини.

• **диспергатори** - нискомолекулни органични вещества, които спомагат за разрушаването на агломератите на пълнителите при смесването им с каучука, т.е. те спомагат за диспергирането на пълнителите в каучука. Към тях се отнасят основно стеариновата киселина.

• **вулканизираци вещества** - вулканизиращите агенти осигуряват вулканизация на каучука, т.е. пространствено омрежване на неговите макромолекули и превръщането му във вулканизат. Основното вулканизиращо вещество за ненаситените еластомери е **сярата (S)**. Използва се и безсярна вулканизация: с органични пероксиди; с метални оксиди; смолна вулканизация; радиационна вулканизация.

• **ускорители** - за да се повиши скоростта на вулканизация се използват вещества, нар. ускорители. Те съкращават времето на вулканизацията, положително влияят върху механичните свойства, намаляват температурата на вулканизация. Това са вещества, съдържащи N- и S-атоми, а тези атоми съдържат по една свободна електронна двойка, която спомага за разкъсването на 8-атомния серен пръстен. Основните групи ускорители са: гуанидини; дитиокарбамати; тиурами; ксантогенати; тиазоли; сулфенамиди; алдехидамини.

• **активатори** - ускорителите проявяват своето пълно действие в присъствие на вещества, нар.

активатори: ZnO ; цинков стеарат; стеаринова киселина; MgO ; PbO .

● **забавители на вулканизацията** - под влияние на ускорителите в каучуковата композиция, вулканизацията на каучука може да започне преди още да е завършило формуването, което е нежелателно. Ето защо в такива случаи се използват вещества, които забавят само началото на вулканизацията: бензоена киселина; салицилова киселина.

● **противостарители** - делят се на *физични* - мигрират на повърхността на изделията и ги предпазват от окисление (парафин, восък) и *химични* - те инхибират процеса на окисление (първични и вторични амини, алдехидамини и др.).

II клас - към този клас се отнасят ингредиенты, придаващи на вулканизатите някои специфични свойства и се наричат **добавки**. Те биват: *порообразуващи вещества (порофори)*: на стадия на вулканизация в каучука образуват пори (N_2 , H_2 , $NaHCO_3$); *антипирени* - намаляват възпламеняването и горимостта на каучука (фосфор- и халогенсъдържащи съединения); *фунгициди* - защитават вулканизатите от въздействието на микроорганизмите (салициланилид); *абразивни материали*; *адхезиви*; *оцветители*; *технологични добавки* - улесняват преработването на каучуковите смеси и подобряват технологичните свойства.

б) съставяне на рецептури и изработване на каучукови смеси

Процесът на изработването на каучуковите смеси включва подготовката на каучука и ingredientите, смесването и обработката след смесване. При съставянето на рецептура за каучукова смес, трябва да се имат предвид следните особености: каучукът и пълнителят са в най-голямо количество. Обикновено рецептурата се съставя спрямо количеството на каучука - каучукът се приема за 100 масови части каучук (100 мас.ч.).

Пример за рецептура за сярна вулканизация, в мас.ч.:

Каучук (ци)	100
Пълнител	50
Омекчител(и)	0÷20
ZnO	3÷5
Стеаринова киселина	1,5÷3
Ускорител(и)	0,5÷3
Сяра	0÷3
Противостарител	0÷0,5
Забавител на вулканизацията	0÷0,5

Каучукът се доставя в предприятията във вид на големи бали. В такъв вид каучукът се подлага на пластикация. Прилага се за по-лесното поемане на ingredientите. Дозират се съответните компоненти за каучуковата смес. Изработването на смеси може да става на валци или в закрити смесители. И в двата случая отделните съставки се внасят в определен ред, който зависи от рецептурния състав, но винаги се спазват някои общи принципи. Според класическия начин на смесване последователността на процеса смесване е **каучук** → **омекчител** →

пълнител. Въвеждането на сярата и ускорителите става в края на процеса.

в) вулканизация

Вулканизацията е технологичен процес на превръщането на каучука или на суровата каучукова смес в еластична гума. Вулканизацията протича при $140\div 160^\circ C$ и повишено налягане, но може да бъде и при стайна температура (нискотемпературна) или високотемпературна ($t \geq 180^\circ C$). Според вида на вулканизиращия агент бива: сярна и безсярна (с метални оксиди, смоли и радиационна).

II. Методи за преработка на каучукови смеси

1. Смесване - смесването е процес, при който два или повече компонента се разбъркват един с друг в даден обем. Целта на този процес е да се получи хомогенна смес на каучука, пълнителите и всички други прахообразни компоненти. Съоръженията, използвани за изработване на каучукови композиции, се нар. смесители. Те биват:

-- *валци* (отворени периодични смесители) - разбъркването на материала се извършва в процепа между успоредно разположени, въртящи се един срещу друг два кухи цилиндри (валяци);



Фигура 38 Валци (отворен смесител)

-- *бенбери* (затворени периодични смесители);
-- *екструдери* (шнекови, затворени периодични смесители).

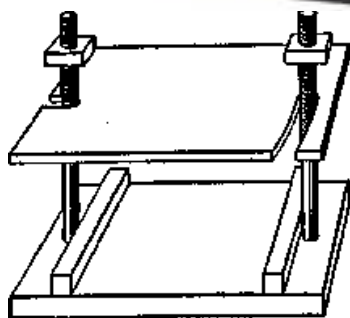
2. Екструдирание - непрекъснат процес на формване на каучукови смеси до профили, маркучи, уплътнители и др. Екструдирането се използва още за смесване, пластикация, гранулиране и други технологични операции.

Екструдерите представляват машини с непрекъснато действие, в които материалът се изтласква и профилира през оформящ инструмент. Основният работен елемент е шнекът.

3. Леене под налягане - леенето под налягане на каучукови смеси е периодичен процес, при който лента от сместа се подава в цилиндъра на машината, там тя се загрява и хомогенизира, след което с бутало се впръсква през централен леж и леякова система в затворена нагрявана форма, където се извършва формване и вулканизация.

4. Каландриране - каландрирането е непрекъснат процес на формование на каучукова смес в лента, при което загрятият и размякнат материал се пропуска в процеп между хоризонтални вала (цилиндри), които се въртят един срещу друг. Според броя на валците каландрите биват с 2, 3, 4 и 5 вала. Този процес се използва при листоване на смеси, гумиране на тъкани, дублиране на тъкани и корд с каучук.

5. Пресоване - пресоването на каучукови смеси има за задача формование на съответното изделие и последваща вулканизация. Този процес се извършва във форма (матрица), която се затваря между плочите на вулканизационна преса и се нагрява до температура (~160 °C).



Vulcanizing Press for Rubber Stamps

Фигура 39

Вулканизационна преса и прес-форма (матрица)

Лепила в обувното и галантерийно производство.

Лепила на база хлоропренов каучук (CR) и полиуретанови лепила (PUR)

I. Същност на процеса лепене

Процесът лепене - представлява сложен физико-химичен процес на свързване на два еднородни или разнородни материали посредством трето вещество, което се означава като лепило или

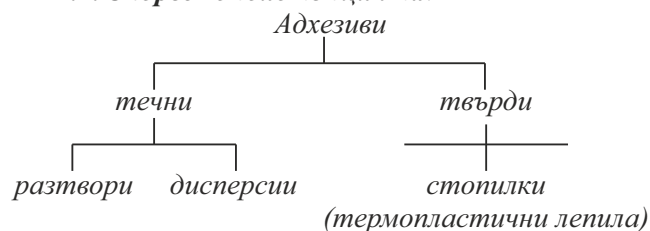
адхезив. Материалите, които се подлагат на залепване носят названието субстрати. Лепилото, нанесено върху повърхността на субстрата, образува лепилен слой. След втвърдяването на лепилния слой (в резултат на отделяне на разтворителя, химични или термохимични превръщания), се получава лепилен филм. При модификацията на лепилото до лепилен филм то взаимодейства с повърхността на субстрата и свързва двата слоя, като образува лепилен шев.

1. Видове лепила

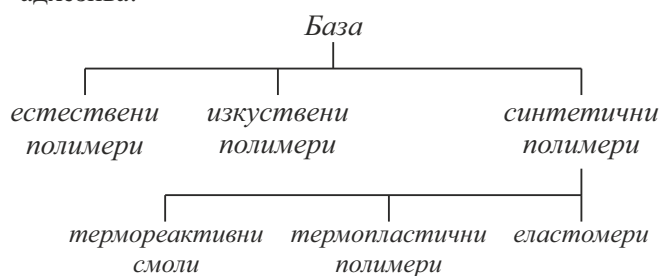
1.1. Според предназначението:

- за основно залепване;
- за спомагателно залепване

1.2. Според консистенцията:



1.3. Според вида на полимера - база на адхезива:



Лепилата са предназначени да свържат еднородни или разнородни субстрати. Когато лепилото е предназначено да осигури много трайна връзка или шев между субстратите, се нарича **лепило за основно залепване**, пример е залепването на ходилата към саята на обувките. В този случай лепилния шев замества изцяло механичните шевове, осигурени с конци или различни скрепващи средства.

Лепилата за спомагателно залепване също свързват субстратите, но здравината на свързване не е висока, допустимо е дори разместване на субстратите.

По-голяма част от лепилата са **течни**. Течните **лепила-разтвори** представляват разтвор на полимер в органични разтворители. Тези лепила са токсични. Поради висока токсичност, запалимост, са създадени втората група течни лепила, а именно **лепилата-дисперсии**. Те представляват груби дисперсии на някои полимери във водна среда. Не са токсични, не горят, но са неустойчиви при съхранение, особено при ниска t° (< 5°C).

Твърдите по агрегатно състояние адхезиви са в твърдо състояние при съхранение и са изградени от хетероверижни полимери, които са получени посредством поликондензационен процес и при това се отделят под форма на гранули, безформени късчета или т.нар. полимерна тел. Те се нанасят върху суб-

страта в състояние на стопилка, т.е. във вискозностно състояние и почти всички твърди **лепила-стопилки** имат термопластични свойства, т.е. след нанасяне на лепилото и повторно нагряване, лепилния филм отново преминава във вискозностно състояние.

Всички адхезиви са изградени от полимери. Като полимери се използват естествен каучук, казеин, декстрин, но естествените лепила имат недостатъка да гният (казеин и декстрин). Здравината на залепване не е голяма и се използват преди всичко за спомагателно залепване. Появяват се лепила на база **изкуствени полимери**, а именно нитроцелулоза; карбоксилцелулоза и др.

Лепилата на база **синтетични полимери** се разделят на 3 групи:

- 1) **терморективни смоли (полимери)** - при определени условия те преминават в омрежено състояние, което придава на лепилния шев устойчивост на повишени температури, като те не преминават отново в течливо състояние;
- 2) **термопластични полимери**;
- 3) **еластомери**.

II. Лепила на база еластомери

Лепилата на база **еластомери** са изградени от естествен каучук /NR/ или различни синтетични каучуци, които представляват филмообразуващи вещества. Лепилата на база синтетични еластомери изискват вулканизация с включване на вулканизиращ агент, ускорители и активатори. Тези лепила осигуряват еластичен лепилен филм, съответно лепилен шев, тъй като при обикновена температура те са във високоеластично състояние. Това има значение за обувната промишленост поради това, че обувката е подложена на многократно огъване при носене. Синтетичните каучуци имат добра разтворимост в няколко групи разтворители: алифатни въглеводороди /бензини/, ароматни /толуен, бензин и др./, хлорирани въглеводороди /дихлоретан/. Затова те се използват като **лепила-разтвори**.

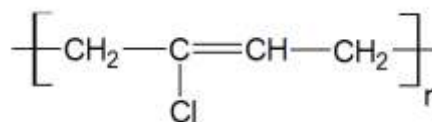
Използваните за залепване на отделни детайли лепила се произвеждат на база различни еластомери и пластмаси. За изготвяне на лепила-разтвори за основно залепване важно значение имат хлоропреновият каучук (CR) и уретановия каучук (PU), а за лепилата-разтвори за спомагателно залепване се използват естественият каучук (NR), карбамидформалдехидни смоли (КФС) и др. За получаване на лепила-стопилки (термопластични лепила) се използват полиестери (ПЕ), полиамиди (ПА) и др.

1. Лепила на база хлоропренов каучук /CR/

Хлоропреновите лепила /ПХЛ/ са лепила-разтвори на база хлоропренов каучук. Тези лепила се характеризират с добра адхезия към различни материали /каучук, вулканизат, метали, стъкло, бетон, кожа, керамика, дърво, тъкани/.

1.1. Получаване на хлоропренов каучук /CR/

CR е карбоверижен ненаситен еластомер от групата на синтетичните еластомери. Получава се при полимеризация на хлоропрен:



CR се получава при полимеризация в блок или в емулсия по радикалов механизъм. Поради регулярния строеж на веригите, CR кристализира сравнително лесно при опън и съхранение. Известна част от CR се произвежда при полимеризация при ниска температура ($-5 \div -10^\circ\text{C}$) и се насочва за изготвяне на лепила.

а) Свойства на CR

CR е **кристализиращ каучук** при ниска температура и при опън. Степента на кристализация на CR определя якостта и термоустойчивостта на лепилното съединение. CR е **стереорегулярен полимер**.

CR е **полярен каучук**, поради наличието на Cl-атом (акцептор на електрони), който представлява активен център на полимерната верига. Добрата му адхезионна якост се обяснява с наличието на полярните хлорни атоми. Той е и с висока кохезионна якост. Поради наличието на Cl-атом се характеризира с по-ниски електроизолационни свойства. Той е 2-3 пъти по-малко газопроницаем от NR и се отнася като полупроводник. Съдържанието на Cl-атом придава на CR намалена горимост, при изваждане от пламъка се самозасвта.

Има висока плътност, което е недостатък на CR ($\rho = 1.20 \div 1.25 \text{ g/cm}^3$).

Студоустойчивостта на CR е незадоволителна ($T_g \sim -40^\circ\text{C}$). Студоустойчивостта му може да се подобри чрез прибавяне на подходящи пластификатори (дибутилфталат).

Характерна особеност на CR е неговата **висока масло- и бензоустойчивост**. CR поради наличието на хлорен атом е по-малко разтворим в ароматни и хлорирани въглеводороди, неразтворим в алкохоли, неорганични киселини и основи.

Има **добра устойчивост на топлинното стареене и на атака от O₂**, **добра устойчивост на механични агенти**.

При съхранение на CR при стайна температура, се наблюдава макар и много бавно отделяне на HCl. Едновременно с отцепването на „активен“ Cl₂, се извършва и омрежване на молекулните вериги една с друга и промяна на механичните свойства.

б) Преработка на CR

Преди да се изработят смеси от CR, ако той е кристализирал, задължително е да се подгрее до $40 \div 50^\circ\text{C}$ за възвръщане на пластичността.

Тъй като двойната $\text{C}=\text{C}$ връзка е с висока реакционност, то вулканизацията със S протича в много малка степен. Ето защо много по-ефективна е вулканизацията с метални оксиди (MeO) - смес от 5 мас.ч. ZnO и 4 мас.ч. MgO. При вулканизацията най-вероятно протичат йонни реакции с участието на лабилния алилов хлорен атом от 1,2-звената. Образоването на $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (етерни мостове) между молекулите на CR при вулканизация с MeO води до подобряване на

динамичните свойства на вулканизатите от CR. Именно при вулканизацията с **MeO** се получава не съвсем плътно омрежване на молекулните вериги и това е причината за запазване на достатъчно висока еластичност на получените на база CR лепилни филми и изделия.

Вулканизатите от CR се характеризират с добри еластични свойства. Поради кристализационната структура на CR, неговите вулканизати имат висока якост на опън.

в) употреба на CR:

• *като база за изготвяне на лепила за обувната промишленост:*

При използването на CR като база за лепила имат значение главно две негови свойства - неговата способност да вулканизира с помощта на **MeO** при обикновена температура и способността му да кристализира. За получаването на лепила-разтвори е важно и свойството му да се разтваря в ароматни въглеводороди (ксилен, толуен) и хлорирани въглеводороди (дихлоретан), а също и в смеси на етил-ацетат и бензин, на ацетон, бензин и толуен. Добрата му адхезионна якост се обяснява с наличието на полярните хлорни атоми.

За получаването на ПХЛ, CR се пластицира предварително на студени валци, внасят се при това металните оксиди и противостарителите, а след това се осъществява разтваряне в букет от разтворители (по възможност с по-ниска токсичност). В процеса на разтварянето, в състава се включват и подходящи смоли, които съдържат функционални групи, подобряващи лепливостта. Модифициращи смоли за тези лепила са: фенолни, алкидни, карбамид-формалдехидни, меламинови, естери на колофона, алкилфенол-формалдехидни и др. Освен това включването на смоли цели и подобряване на топлоустойчивостта на лепилата, поради което температурата на топене трябва да бъде в границите 70÷105°C. При изготвяне на каучукова смес за лепила трябва да се спазва последователност на ingredientите - например ZnO трябва да бъде въведен на последно място, за да се предотврати предварителната вулканизация в сместа. **MeO** подобряват кохезионните свойства и устойчивостта му на стареене.

Малка добавка от ПАВ подобрява омекотяващата способност на лепилото, кохезионната здравина и еластичността. В ПХЛ се внасят и пластификатори, които подобряват не само еластичността, но и якостта на лепеното съединение.

Обикновено ПХЛ се използват с концентрация 23-25%. ПХЛ с описания състав се наричат **еднокомпонентни** и служат за свързване на кожени, вулканизирани каучукови материали и тъкани. За материали на база PVC, съдържащи по-големи количества пластификатори и силно намаслени кожени материали, еднокомпонентните ПХЛ се оказват неподходящи за тази цел. За по-здраво свързване на такива материали използват **двуконпонентни ПХЛ**, към които се добавя разтвор на полиизоцианати в ролята на втори компонент. Тези

полиизоцианати в ПХЛ осигуряват повишена здравина и топлоустойчивост на лепения шев. Вторият компонент се нарича още втвърдител или омрежител. Най-често това са триизоцианати, известни с названието десмодури. Използва се 20%-ен разтвор в метиленхлорид на Десмодур R (4,4',4"-трифенилметан триизоцианат) в количество 3÷10%. Изоцианатите поради омрежващата си способност се свързват както с CR, така и със смолата. Наличието на свободни **NCO**-групи дава възможност лепилния филм да се свърже чрез химични връзки и с функционалните групи от повърхността на субстрата, което повишава адхезията на филма.

• *за изготвяне на материали за ходила на обувки:*

Високата масло- и бензоустойчивост и устойчивостта на действието на киселини и основи правят CR подходящ за изготвяне на вулканизирани каучукови материали, предназначени за обувни ходила, използвани при специални условия на работа, например в нефтодобивната и химическа промишленост, както и гумени ботуши.

• *други приложения:*

За производство на маслоустойчиви изделия (ремъци, маркучи); кабелни изолации; автомобилни гуми; уплътнения; импрегнирани текстилни изделия, др.

2. Лепила на база полиуретани /PU/

Полиуретановите лепила (ПУЛ) са **вторите по важност лепила за основно залепване в обувната промишленост**, също и с приложение в други отрасли. Те се прилагат в случаите, когато хлоропреновите лепила-разтвори не са в състояние да осигурят достатъчно здрав лепилен шев. Например, при лепене на материали на база PVC, където са налице голямо количество омекчители, при лепене на кожени материали с повишено съдържание на намаляващи вещества, при лепене на полиуретанови материали и детайли.

ПУЛ се отличават с **висока адхезия** към много материали (дърво, кожа, каучук, пластмаси, метали, стъкло) благодарение на полярните си изоцианатни групи -**NCO**.

Те притежават редица *предимства*:

■ дават устойчиви на влага, температура и разтворители лепилни шевове;

■ може да се втвърдят при $t^{\circ}_{ст}$, при нагряване за кратко време и при невисоко налягане;

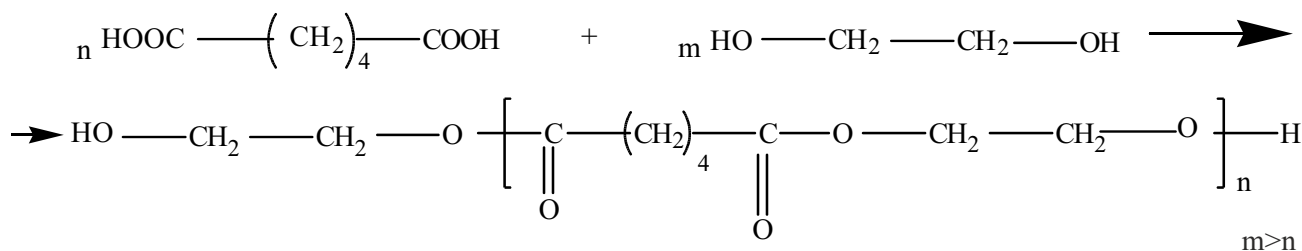
■ лепилните прослойки се характеризират с високи якостни показатели;

■ отличават се с дълготрайност;

■ висока атмосфероустойчивост.

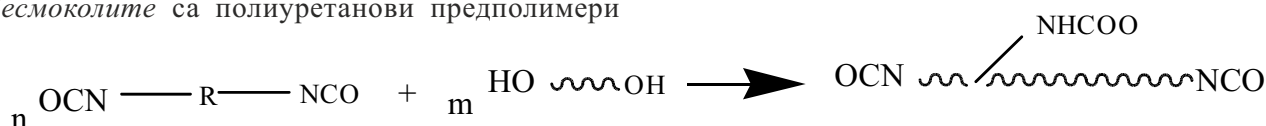
Основният им недостатък е свързан с тяхната **токсичност**, дължаща се на изоцианатите.

Лепилата на база ПУ са изградени преди всичко от **UR** (уретанови еластомери), получени при взаимодействието на дифенилметандиизоцианат (MDI) и от полиестерполиоли, получени в резултат на поликондензационен процес на адипинова киселина и диетиленгликол:



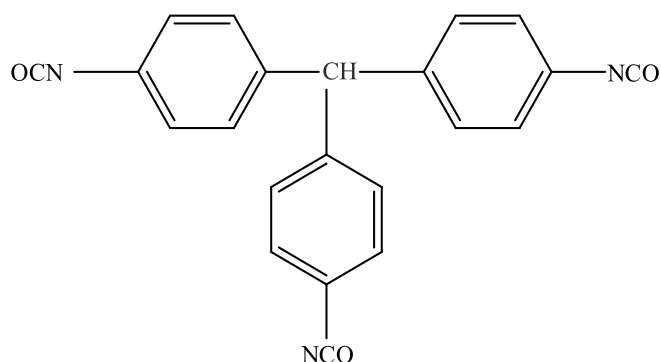
2.1. Лепила-разтвори на база ПУ

Полиуретановите лепила-разтвори (ПУЛ) представляват двукомпонентни разтвори, като единият компонент представлява разтвор на десмоколи. Десмоколите са полиуретанови предполимери



Ако $n > m$ ПУПП е с еластомерен характер. ПУПП не е лепило, въпреки че съдържа **ОН**-групи. За да се получи полиуретаново лепило е необходимо да се получи полимер с необходимата молекулна маса.

Тези предполимери са разтворими в органични разтворители, например в смеси от ацетон и етилацетат, в етери, хлорирани въглеводороди, метилетилкетон и др. Така разтворен предполмера, се възприема като лепило. Но в този вид това лепило не може да изгради здрав и траен лепен шев, защото молекулната маса на предполимера не е достатъчно висока и не е налице достатъчна степен на омрежване на полиуретановите вериги. Поради това преди употреба, към ПУЛ се добавя задължително втори компонент. Като такъв се използва триизоцианат (Десмодур R), т.е. 4,4',4'' - трифенилметан-триизоцианат, който е 20%-ен разтвор в метиленхлорид:



След неговото добавяне започва взаимодействие по **NCO**-групите, при което се доизгражда макромолекулната верига за обезпечаване на еластомерни свойства. Третата **NCO**-група взаимодейства с други вериги и така се получава омрежен лепилен шев, който е устойчив на действието на мазнини, масла, омекчители. Количеството на въведения втори компонент е приблизително 10% спрямо количеството на разтвора. Добавянето на триизоцианата има значение и за адхезионните свойства на лепилото, възможно е изоцианатната

/ПУПП/, съдържащи свободни **ОН**-групи. За получаването на ПУПП се използва нискомолекулен дифенилметандиизоцианат /MDI/, който се взема в малък излишък и хидроксилсъдържащ компонент:

група да взаимодейства и с повърхността на субстрата.

При ПУЛ, крайният лепен шев е резултат от адхезионни сили, подобрени от **NCO**-групите и кохезионни сили, резултат от протичащите взаимодействия. Процесите се извършват във времето, в рамките на 3÷6 денонощия. Тези лепила основно се използват за залепване на почти всички материали в обувното производство. Постига се висока здравина на залепване, както на студено, така и при нагряване.

2.2. Лепила - дисперсии на база полиуретани

Тези лепила са разработени като алтернатива на лепилата-разтвори с оглед на токсичността им. Възможно е получаването на различни дисперсии. Полимерната дисперсия представлява многокомпонентна система, която се състои от полимерни частици с размер $1 \text{ nm} \div 1 \text{ } \mu\text{m}$ /дисперсната фаза/, диспергирани в дисперсна среда - H_2O . В ролята на дисперсна фаза могат да бъдат: ПУ, поливинилацетат, полиакрилати и различни синтетични каучуци (CR, NBR и др.). Изграждането на полимерната дисперсия се осъществява чрез емулсионна полимеризация на съответните мономери, при което на определен етап възникват полимерни дисперсии, наречени латекси.

Получаване на полиуретанови лепила-дисперсии става при по-специални условия, като съществуват два варианта за получаване: без и с добавяне на емулгатор. Многото често се използва т.нар. ацетонен метод: уретановият полимер се разтваря в ацетон, разтвора се смесва с H_2O и след това ацетона се отделя и ПУ остава диспергиран във водата. Удължаването на веригата се осъществява или в ацетонения разтвор или в разтвора ацетонвода.

Сами по себе си ПУ-дисперсии имат лепилни свойства, но всъщност за да се превърнат в лепила, към тях се добавят и други компоненти, в мас.ч.:

ПУ-водна дисперсия	40 ÷ 50
H_2O	36 ÷ 55
Емулгатор	2 ÷ 4
Стабилизатор/сгъстител/	3 ÷ 10

Емулгаторът и стабилизаторът се прибавят допълнително и тогава ПУ-дисперсия се превръща в лепило.

Предимства на тези лепила:

- осигуряват достатъчна здравина на залепване и не са токсични.

Недостатъци:

1) трудността за съхранение и транспорт; 2) при температура $< 5^{\circ}\text{C}$ лепилата губят свойствата си, т.е. те се утаяват и за да бъдат годни за употреба, транспортните средства трябва да бъдат снабдени с климатични устройства; 3) времето за сушене и формиране на лепилния филм е по-дълго от това при лепилата-разтвори (което не е рентабилно за технологичните процеси).

Синтетични термопластични каучуци (термоеластопласти) (TPE)

Термоеластопластите (TPE) са материали, които имат отношения на вулканизати, а се преработват като пластмаси. Те се характеризират със следните особености:

- 1) имат високо относително удължение като вулканизатите (до 300 %);
- 2) еластичната деформация е обратима като при вулканизатите;
- 3) характеризират се с добра студостойчивост;
- 4) имат относителна добра устойчивост на стареене.

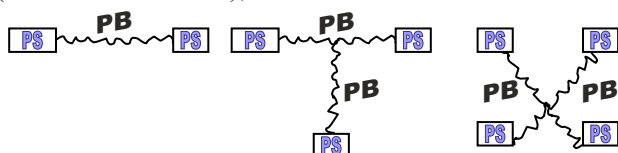
Тези материали имат следните прилики с пластмасите:

- не се вулканизират;
- не се прибавят към тях пълнители;
- разтворими са в органични разтворители и могат да се топят и поради това многократно да се използват;
- имат лоши динамични свойства.

TPE представляват блок-съполимери от 2 вида блокове - едните са *гъвкави* (блокове от бутадиен или изопрен), а другите блокове са *твърди* (напр. полистирен). *Твърдите* блокове играят роля на възли в условно приета пространствена мрежа. Тъй като *твърдите* блокове са малки по обем, те изпълняват и ролята на пълнител.

Познати са 4 вида TPE:

1. Стирен (твърди) - бутадиен или изопрен (гъвкавите блокове);



2. Полиуретани;

3. Полиолефини - полипропилен; EPDM или EPM;

4. Полиестери или полиетери.

I. Получаване на TPE

Синтезът на TPE се осъществява с помощта на катализатори, образуващи т.нар. живи вериги,

запазвайки способността да нарастват за неограничено време. В качеството на такъв тип катализатор се използват литиево-органични съединения, и се получават полимери с по-регулярна микроструктура на еластомерния блок.

При синтез на *бутадиен-стиренови* и *изопрен-стиренови* TPE, отначало полимеризира стирена при $20-50^{\circ}\text{C}$, след това бутадиена или изопрена при $20-60^{\circ}\text{C}$ и отново стирена при $20-80^{\circ}\text{C}$.

В присъствие на халогенсъдържащи съединения е възможно да се образуват разклонени TPE и звездообразни (радиални) полимери.

TPE се получават така също и чрез поликондензация на предварително получени олигомери, съдържащи крайни функционални групи и чрез съполикондензация с използване на трети съмономер.

II. Вид и особености в структурата на TPE. Свойства на TPE.

Интересно и ценно свойства на TPE и изделията от тях е, че притежават отлична здравина, без да бъдат химически вулканизирани, и това може да се обясни с особеностите в тяхната структура.

TPE са триблокови съполимери, които могат да се представят с общата формула $A - B - A$. Полимерният твърд блок **A** може да бъде *полистирен*, *поли- α -метилстирен*, *полипропилен*, *полиметилметакрилат* и др. Средният блок **B** е еластомерен сегмент и може да бъде: *полибутадиен*, *полиизопрен*, *SBR*, *етилен-пропиленов каучук*.

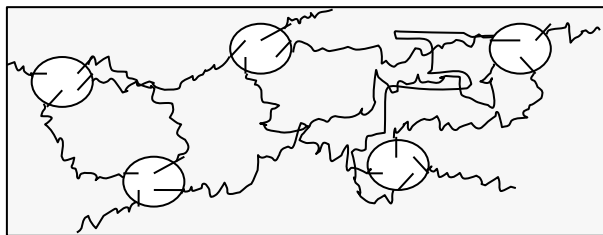
Съществуват блокови съполимери със следния състав:

- полистирен - *полибутадиен* - полистирен (СБС);
- полистирен - *полиизопрен* - полистирен (СИС).

Преходът от пластични към високоеластични свойства става в относително кратък температурен интервал. Вследствие на това такъв блоксъполимер в разтопено състояние се формува по обикновените начини, използвани за преработка на пластмаси (леене под налягане, екструзия), а след формуването и охлаждането придобива свойствата на вулканизиран каучук.

Върху физико-механичните свойства на TPE влияят количеството свързан стирен, разпределението му в полимера, молекулната маса на блоковете, молекулно-масовото разпределение, микроструктурата на полидиеновия блок.

Всъщност един съполимер от типа $A - B - A$ е съставен от два хомополимера, чиито свойства са толкова различни, че те са термодинамически несъвместими. Тази несъвместимост фактически води до образуване на система, състояща се от различни фази, т.е. TPE представляват **двуфазни системи**. Например, при съполимер СБС (стирен-бутадиен-стирен), където количеството нополисти-рена е под 40%, той образува т.нар. **дискретна фаза** в системата, като при това е равномерно и фино разпределен в цялата, непрекъснатата фаза на полидиена.



Фигура 40 Фазова структура на ТРЕ (стирен-бутадиен-стирен)

Както се вижда от схемата такава система се състои от много полистиренови блокове, които образуват т.нар. стъклообразни „домени“, които са разпределени в цялата каучукова маса от полибутадиен. Те са с извънредно малко размери.

При тази структурна картина е ясно, че всеки домен трябва да се счита като многостранна връзка, тъй като се явява начало или край на стотици еластомерни вериги. Всъщност те играят ролята на серни мостове във вулканизационната мрежа на каучуковите изделия. Освен това те имат и втора функция на подсилващ пълнител.

Що се отнася до свойствата на тези блокови съполимери, може да се каже, че те са вулканизирани каучуци при нормална температура, като притежават еластичност и отлични свойства при ниски температури.

Свойствата на блоковите съполимери (СБС) може значително да се изменят чрез изменение на съотношението стирен:бутадиен и чрез изменение на молекулната маса. При нарастване на стирена в ТРЕ до 30-40%, нараства съпротивлението на раздир, а при голямо съдържание на тези блокове намалява, като едновременно с това намалява еластичността и относителното удължение, повишава се остатъчното удължение, твърдостта на полимера и напрежението при малки удължения.

ТРЕ са недостатъчно стабилни на действието на топлина и атмосферни влияния, в това число и озон. Затова в ТРЕ се въвеждат антиоксиданти, светостабилизатори, антиозонанти. ТРЕ се съвместяват с други полимери и олигомери, обикновени каучуци, както и различни минерални пълнители и пластификатори.

III. Преработка на ТРЕ

Макар, че свойствата на термопластичните каучуци на база стирен-бутадиен-стирен, могат в значителна степен да се изменят посредством промяна на съотношението стирен: бутадиен, за задоволяване на изискванията при употребата им за различни цели понякога е желателно смесването им с други вещества: други полимери, пълнители и пластификатори - получават се т.нар. термопластични каучукови смеси.

Често използваните ТРЕ са тип „Карифлекс“: ТК-1000 - главно за изготвяне на лепила и ТК-4000 - основен полимер за изготвяне на различни смеси. Изготвят се под форма на гранули или трохи.

Основни възможни добавки за ТРЕ са: пластификатори (главно нафтонови масла) и някои полимери. При това полистиренът представлява ценна добавка, с която може да се регулира в значителна степен твърдостта на различните композиции.

Прибавянето на пластификатори регулира преди всичко течливостта на смесите, а прибавянето на полимери твърдостта им.

Що се отнася до пълнители като сажди, силикати и др., то те подобряват топлоустойчивостта и съпротивлението на радиер, увеличават твърдостта на сместа, но за сметка на течливостта. Включването им не се отразява върху якостта на готовите изделия. Оцветяването на смесите се извършва с неорганични пигменти или органични багрила, които имат достатъчна топлоустойчивост.

За получаването на тънки ходила се използват ТРЕ със съотношение полистирен: полибутадиен = 60:40, като се внасят на 40 мас.ч. полистирен 10 мас.ч. пластификатор, без минерални пълнители. Ходилата от ТРЕ запазват еластичността си до -20°C. Ценно тяхно предимство пред някои други полимерни материали са добрите им фрикционни свойства.

ТРЕ могат да се преработват по методи, които са приложими за термопластите (леене под налягане, екструзия, вакуумно формоване, топлинно заваряване и др.), така и по методи, характерни за еластомерите (валцоване, каландриране и др.). Преработката на термопластичните каучукови смеси е възможна при $t^{\circ} > 150^{\circ}\text{C}$, когато обикновените каучукови смеси се вулканизират, а термопластичните тогава добиват подходяща течливост. ТРЕ образуват лесно течащи стопилки при нагряване, а при шприцване в студени форми те се втвърдяват и образуват еластични детайли. Правилно изтичане във формата се получава, ако t° на стопилката е между 160 и 220°C.

При обикновена температура термопластичните каучукови смеси и изделията от тях показват **доста високо удължение при късане, но ниско остатъчно удължение; висока еластичност; висока студоустойчивост; добри фрикционни свойства; сравнително малка плътност; достатъчна прозрачност; висока кохезионна здравина. Но материали на база ТРЕ трудно се лепят поради тяхната неполярна природа.** Важно значение имат ТРЕ на база полиуретани. Те се получават най-често от бутиленадипинат, дифенилметандиизоцианат и 1,4-бутилен-гликол. Преработват се в изделия чрез леене под налягане при 180-215°C.

IV. Области на приложение на ТРЕ

1. За изготвяне на формовани детайли

ТРЕ намират приложение в обувната промишленост - за изготвяне на формовани ходила за обувки. Освен това те притежават свойствата на каучуците при обикновена t° и запазват тези свойства и при ниски t° .

ТРЕ с голяма твърдост (70-75 Шор) представляват интерес за обувната промишленост, тъй като с успех заменят пластифицирания PVC. Поради това, че пластифицираният PVC не притежава достатъчно висока студоустойчивост, затова ходилата на база ТРЕ са пробили път при производството на **зимни обувки**. Те се използват и при изготвяне на обувки по метода леене под налягане с директно закрепване на ходилото към саята.

2. За изготвяне на лепила-разтвори и покрития Лесната разтворимост на ТРЕ в много разтворители дава възможност за производството на лепила, осигуряващи достатъчна здравина на залепване и притежаващи подходящ вискозитет. Те се използват за залепване на ходила и други детайли, изготвени също от ТРЕ.

За лепилата се използват няколко марки ТРЕ: *TK-1000*; *TK-1101*; *TK-1102* от групата на СБС и *TK-1107* от групата на СИС. Тяхната добра разтворимост в много разтворители като: бензен, толуен, о-ксилен, циклохексан, тетрахлорметан, етил-ацетат, се обуславя от сравнително ниската им молекулна маса. От това зависи и ниския вискозитет на разтворите им, дори при високо съдържание на твърди вещества.

При използването на ТРЕ за изготвяне на лепила съществено значение има възможността им да се смесват със синтетични смоли, които регулират лепливостта на получения адхезив.

За обувната промишленост има значение употребата на ТРЕ и като лепила-стопилки за спомагателно залепване. Това се обуславя преди всичко от термопластичните свойства на този вид полимери, а и от възможността за смесването им със смоли и пластификатори.

3. Като средство, повишаващо удароустойчивостта на PS и други полимери

Този ефект се постига при осъществяване на механично смесване на двата полимера. Особено значение има за получаването на т.нар. удароустойчив полистирен.

ТРЕ притежават изключително ценни свойства, което ги прави незаменим материал за обувната промишленост.

ПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА:

- [1] И. Панайотов, С. Факиров, Химия и физика на полимерите, 2005
- [2] Б. Догадкин, Химия на еластомерите, 1978
- [3] Р. Евтимова, Химия и физика на синтетичните високомолекулни съединения, използвани в обувната и галантерийна промишленост, 1981
- [4] А. Шур, Высокомолекулярные соединения, 1971
- [5] С. Павлов, Н. Чернев, И. Шестакова, А. Касьянова, Химия и физика високомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха, 1966
- [6] Е. Джагарова, Технология на каучука, 2000
- [7] Т. Владкова, Анализ и изпитване на еластомери, 1997
- [8] Н. Дишовски, Ингредиенти за каучукови смеси, 2004
- [9] А. Василев, Е. Джагарова, А. Левенсон, Модификация на полимерите, 1979
- [10] Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, 1968
- [11] К. Мутафчиева, Д. Иванова, Материали за кожарското и обувното производство, 2008
- [12] В. Кулезнѐв, 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. 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 кожата - II част, 2013
- [28] Р. Бечева, Текстилна химия I част, 2005
- [29] С. Енев, Химична технология на текстилните материали, 1979
- [30] K. Chawla, Fibrous Materials, 2nd Ed., Cambridge Uni. Press, 2016, ISBN: 9781139342520
- [31] K. Sindhy, R. Prasanth, V. Thakur, Medical Applications of Cellulose and its Derivatives: Present and Future; Nanocellulose Polymer Nanocomposites (book), 2014
- [32] E. Khor, Biomaterials, 18, 2, p.95-105, 1997
- [33] B. D. Rather, A. S. Hoffman, F. J. Shoen, J. Lemons, Biomaterials science - An Introduction to Materials in Medicine, USA ISBN: 0-12-582460-2, 1996
- [34] E. Jabbari, M. Khakpour, Biomaterials, 21, p. 2073-2079, 2000
- [35] S. Krimm, J. Bandekar, Adv. Protein Chem., 38, p.181, 1986
- [36] A. Sionkowska, Current research on the blends of natural and synthetic polymers as a new biomaterials, J. Progress in Polymer Science, 36, p. 1254-1276, 2011
- [37] J. Rouse, M. Van Dyke, A Review of Keratin-Based Materials for Biomedical Applications, Materials J., 3, p. 999, 2010
- [38] Yu Qi, Hui Wang, Kai Wei et al, A Review of Structure Construction of Silk Fibroin Biomaterials from Single Structure to Multi-Level Structures, Int. J. Mol. Sci., 18(3), 237, 2017
- [39] Hao Zhang, Lig-Li, et al, Preparation and Characterization of Silk Fibroin as a Biomaterial with Potential for Drug Delivery, J. of Translational Med., 10(1), 117, 2012