

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Ивановская государственная текстильная академия"

Кафедра химии

ФИЗИКА И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Методические указания
для студентов специальностей 280800, 280900
всех форм обучения

Иваново 2003

В настоящих методических указаниях рассматриваются основные понятия физики и химии полимеров, особенности их химической структуры, способы получения, химические превращения полимеров, свойства растворов полимеров, физико-механические свойства высокомолекулярных соединений, синтез волокнообразующих полимеров, общие вопросы производства химических волокон, а также практическое применение ВМС в текстильной промышленности.

Даны методические рекомендации по самостоятельному изучению дисциплины и приведены домашние задания для выполнения контрольных работ.

Составители: канд. хим. наук, проф. Л.А. Гарцева,
канд. техн. наук, доц. О.Г. Циркина,
канд. хим. наук, проф. В.В. Васильев

Научный редактор канд. хим. наук, доц. Л.В. Красухина
Редактор Т.В. Федорова
Корректор И.Н. Худякова

Лицензия ИД №06309 от 19.11.2001. Подписано в печать 25.06.2003.
Формат 1/16 60x84. Бумага писчая. Плоская печать. Усл.печ.л.3,95.
Уч.-изд.л. 4,0. Тираж 300 экз. Заказ №

Редакционно-издательский отдел Ивановской государственной
текстильной академии

Участок оперативной полиграфии ИГТА
153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 21

Введение

Широкая химизация швейного производства, характерная для современного этапа его развития, основана на использовании новейших технологий облагораживания тканей и изделий из них, а также различных химических веществ, в том числе и высокомолекулярных соединений. Поэтому изучение курса «Физика и химия полимеров» крайне важно для подготовки специалистов швейного производства.

В процессе изучения дисциплины необходимо уяснить особенности структуры и свойств высокомолекулярных соединений и, прежде всего, волокнообразующих полимеров, входящих в состав природных и химических волокон. Эти сведения лежат в основе технологического цикла отделки тканей, представляющих сырьевую базу швейного производства. В технологическом цикле изготовления швейных изделий необходимо учитывать качество и виды отделок, большинство из которых базируется на применении полимерных материалов. Их использование позволяет расширить ассортимент швейной продукции, улучшить ее качество. Знание технологий практического применения этих веществ и физико-химической сущности явлений, происходящих в волокнах при изготовлении из них швейных изделий, позволяет более экономично использовать энергетические и материальные ресурсы.

Физика и химия полимеров являются теоретической базой для обоснования сущности процессов, протекающих в волокне, пряже, ткани, в изделиях из нее при отбеливании, колорировании, заключительной отделке, при химических операциях, осуществляемых в швейном производстве (дублирования, формостабилизации, использования сетчатых прокладочных материалов, стабилизации деталей кроя, предотвращения осыпания срезов деталей одежды и др.).

1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ (ПОЛИМЕРАХ)

Высокомолекулярными органическими соединениями (ВМС) называют вещества, в состав молекулы которых входят сотни и тысячи отдельных атомов, связанных друг с другом химическими связями. Следовательно, каждая молекула полимера представляет собой

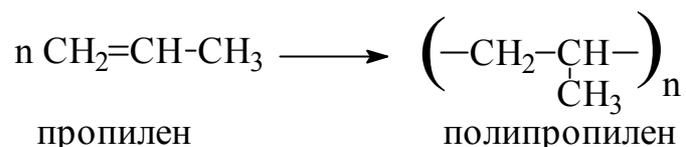
гигантское образование, имеющее молекулярную массу, измеряемую десятками и сотнями тысяч атомных единиц массы (а.е.м.). Вследствие большого размера молекул их называют *макромолекулами*.

Особенностью химического строения макромолекул ВМС является множество повторяющихся звеньев одного или нескольких типов, называемых *элементарным звеном*. Число, показывающее, сколько раз в макромолекуле повторяется элементарное звено, называется степенью полимеризации (СП) и обозначается символом n . Связь между величиной молекулярной массы ($M_{\text{п}}$) и степенью полимеризации выражается отношением $n = M_{\text{п}} / M_0$, где M_0 – молекулярная масса элементарного звена.

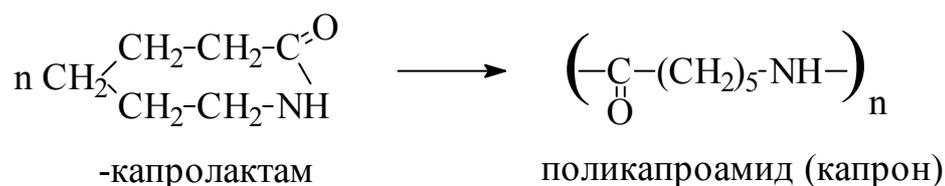
Низкомолекулярные вещества, из которых путем синтеза получают полимеры, называются *мономерами*.

Функции мономеров могут выполнять вещества, молекулы которых проявляют полифункциональность, т.е. способность каждой молекулы химически взаимодействовать не менее чем с двумя другими молекулами, ими являются органические соединения с:

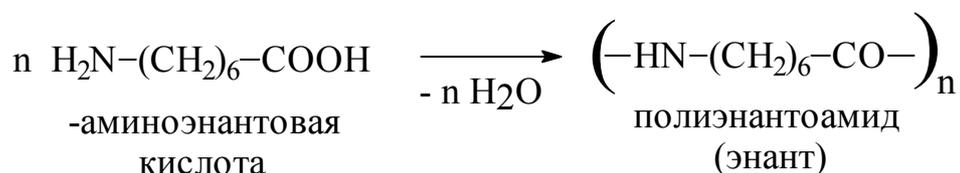
- кратными связями



- легко размыкающимися циклами



- несколькими (не менее двух) функциональными группами



В первом и втором случаях получается полимер с таким же элементарным составом, что и у мономера, в третьем случае реакция идет с выделением побочных продуктов, поэтому молярная масса полимера будет отлична от суммы молярных масс мономеров, вступивших в реакцию.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Обилие ВМС обусловило необходимость в их классификации. В основу классификации полимеров положены следующие признаки:

- происхождение;
- состав основной цепи макромолекул;
- форма макромолекул;
- поведение при нагревании;
- структура цепей и пространственное строение молекул;
- характер элементарных звеньев.

2.1. Классификация по происхождению

По происхождению полимеры подразделяются на:

- природные (натуральные), которые существуют в природе (крахмал, целлюлоза, лигнин, казеин, каучук, белки и др.);
- искусственные, получаемые из природных полимеров путем их химической обработки (вискозный, ацетатный шелк, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), карбоксиметалкрахмал (КМК), эфиры целлюлозы и др.);
- синтетические, которые получают путем химического синтеза (полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды и многие другие).

Названия полимеров по происхождению не отражают особенностей их химического строения и свойств, поэтому была принята классификация ВМС по составу основной цепи макромолекул, позволяющая дать этим классам соединений рациональные названия.

2.2. Классификация по составу цепи

Классификация полимеров по этому признаку можно представить следующей схемой:



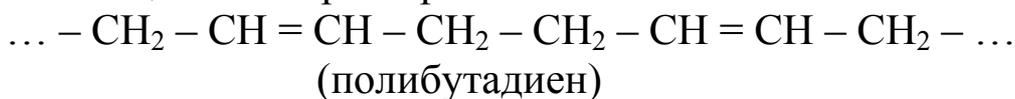
Каждый из приведенных классов подразделяется на отдельные группы в зависимости от строения цепи, наличия в ней кратных связей, количества и природы заместителей и боковых цепей, а неорганические и элементарноорганические классифицируются по природе соответствующего неорганического элемента.

Органические полимеры являются производными органических соединений класса: *карбоцепные* и *гетероцепные*.

У **карбоцепных** полимеров главная цепь состоит только из атомов углерода и может иметь насыщенный характер:



или ненасыщенный характер:



Данные полимеры используют в синтезе полиолефиновых волокон. В зависимости от природы заместителей и боковых цепей различают следующие классы полимерных материалов:

| № | Общее название, отдельные представители | Химическая структура важнейших представителей, область практического применения |
|----|---|--|
| 1 | 2 | 3 |
| 1. | Галогензамещенные полимеры: поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, поливинилфторид, полихлоропрен, тетрафторэтилен и др. | $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \dots$ <p>поливинилхлорид</p> <p>Используют для изготовления синтетического волокна, устойчивого к действию кислот, щелочей и др. реактивов, для изготовления пластмасс, пленок, материалов для верха обуви, для тканей с покрытиями из синтетических смол (кожезаменители), в качестве клеев синтетических смол (латекс СВХ-1). Латекс СВХ-1 находит применение для аппретирования тканей с целью придания стойкости к истиранию, водонепроницаемости, при малосминаемой отделке, при получении на тканях цветных узоров</p> |

| 1 | 2 | 3 |
|----|--|--|
| 2. | Полимерные спирты и их производные: поливиниловый спирт, поливинилалкильные эфиры, поливинилацетат, поливинилацетали | $\dots -\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\dots$ <p>поливиниловый спирт (ПВС)</p> <p>Используют как полупродукт для получения растворимых и нерастворимых поливинилспиртовых волокон. Ткани из них устойчивы к химическим воздействиям, а в смеси с вискозой, реже с шерстью, эти волокна используют для выработки одежных, спортивных, декоративно-мебельных и обивочных тканей. Коллоидные растворы ПВС применяют при изготовлении шлихты, загустителей печатных красок, для аппретирования тканей.</p> $\dots -\text{CH}_2-\underset{\text{O}\text{C}\text{O}\text{C}\text{H}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}\text{C}\text{O}\text{C}\text{H}_3}{\text{CH}}-\dots$ <p>поливинилацетат (ПВА)</p> <p>Используют в качестве аппретирующего вещества для улучшения потребительских свойств тканей, для изготовления клеев.</p> |
| 3. | Полимерные альдегиды и кетоны: полиакрелин, поливинилметилкетон | $\dots -\text{CH}_2-\underset{\text{C}\text{O}\text{H}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\text{O}\text{H}}{\text{CH}}-\dots$ <p>полиакролеин</p> |
| 4. | Полимеры карбоновых кислот: полиакриловая, полиметакриловая, полиакриловые эфиры | $\dots -\text{CH}_2-\underset{\text{C}\text{O}\text{O}\text{H}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\text{O}\text{O}\text{H}}{\text{CH}}-\dots$ <p>полиакриловая кислота</p> $\dots -\text{CH}_2-\underset{\text{C}\text{O}\text{O}\text{H}}{\overset{\text{C}\text{H}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\text{O}\text{O}\text{H}}{\overset{\text{C}\text{H}_3}{\text{C}}}-\dots$ <p>полиметакриловая кислота</p> <p>Используют в качестве печатных красок, в производстве органического стекла, для изготовления различных изолирующих деталей приборов и устройств автоматики.</p> |

| 1 | 2 | 3 |
|----|--|---|
| 5. | Полимерные нитрилы: полиакрилонитрил и нитрилы других непредельных кислот | $\dots -\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\dots$ <p>полиакрилонитрил</p> <p>Используют в производстве ПАН-волокон</p> |
| 6. | Полимеры ароматических углеводородов: полистирол, фенолформальдегидные смолы | $\dots -\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\dots$ <p>полистирол</p> <p>Используют для аппретирования тканей, изготовления облицовочных материалов</p> $\dots -\underset{\text{OH}}{\text{C}_6\text{H}_3}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}_6\text{H}_3}-\text{CH}_2-\dots$ <p>полифенолформальдегид</p> <p>Используют в получении лаковых пленок, клеев, текстолита.</p> |

У гетероцепных высокомолекулярных соединений основные полимерные цепи, помимо атомов кислорода, содержат гетероатомы (кислород, азот, фосфор, серу).

Строение и область практического применения гетероцепных полимеров представлены в таблице.

| № | Общее название, отдельные представители | Химическая структура важнейших представителей, область практического применения |
|----|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| 1. | Простые полиэфиры: полигликоли, параформальдегид, полиэтиленгликоль | $\dots -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\dots$ <p>полиэтиленгликоль</p> <p>Полигликоли – ценные растворители – применяются в производстве синтетических моющих средств (СМС).</p> |

| 1 | 2 | 3 |
|----|--|--|
| 2. | Сложные полиэфиры: полиэтилентерефталат, полиэфиры, полученные из остатков аминокислот | $\cdots -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\cdots$ <p style="text-align: center;">полиэтилентерефталат</p> <p>Служит исходным сырьем для получения полиэфирных волокон: лавсан, терален и др.</p> |
| 3. | Полимерные перекиси | $\cdots -\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{O}-\text{O}-\cdots$ <p style="text-align: center;">полимерная перекись стирола</p> |
| 4. | Полимеры, содержащие в основной цепи атомы азота: полимерные амины, полиамиды, поликарбамиды. | $\cdots -\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-\cdots \text{ поликапроамид}$ $\cdots -\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\cdots \text{ полиэнантоамид}$ <p>Служат исходным сырьем для получения полиамидных волокон.</p> |
| 5. | Полимеры, содержащие в основной цепи одновременно атомы азота и кислорода – полиуретаны | $\cdots -\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\cdots \text{ полиуретан}$ <p>Используют для получения текстильных волокон и пленок, клеев, лаков и эмалей, пенополиуретанов.</p> |
| 6. | Полимеры, содержащие в основной цепи атомы серы: простые политиоэфиры, политетрасульфиды, полиалкиленсульфоны. | $\cdots -(\text{CH}_2)_n-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}-\cdots$ <p style="text-align: center;">политиоэфир</p> |
| 7. | Полимеры, содержащие в основной цепи атомы фосфора. | $\cdots -\underset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\cdots$ |

Неорганические полимеры состоят из атомов, типичных для неорганических соединений.

Примерами таких полимеров служат эластичная сера, графит, алмаз, кремний, стекло, полифосфат натрия и др.



Эти полимеры по своим свойствам существенно отличаются от органических и представляют особый интерес в зависимости от природы и структуры.

Элементорганические полимеры обычно имеют главную цепь неорганического характера, а боковую ответвленную – органического.

Наиболее распространены: кремнийорганические полимеры (полисилановые, полисилоксановые, полиорганометаллсилоксановые и др.), титаноорганические, алюминийорганические и другие полимерные соединения.

Элементорганические соединения находят применение в текстильной и швейной технологии. Например, кремнийорганические соединения используют для придания тканям, ниткам, швейным изделиям гидрофобных свойств.

2.3. Классификация по форме макромолекул

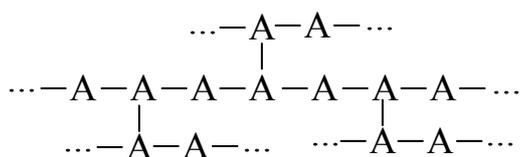
По форме макромолекул полимеры подразделяются на линейные разветвленные и полимеры сшитой структуры.

Линейные полимеры состоят из макромолекул линейной структуры и представляют собой совокупность мономерных звеньев ($-A-$), соединенных в длинные неразветвленные цепи:



Макромолекулы линейных полимеров имеют характер фибрилл. Именно линейные полимеры являются волокнообразующими. Для таких полимеров характерно образование межмолекулярных связей за счет различных по природе сил межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего получается достаточно прочное волокно.

Разветвленные полимеры характеризуются наличием в основных цепях макромолекул боковых ответвлений, более коротких, чем основная цепь:



Типичными представителями разветвленных полимеров являются:

- аминопектин (полимер, входящий в состав крахмала);
- привитые синтетические сополимеры.

Привитые сополимеры с малым числом ответвлений используются для получения волокнообразующих полимеров, например полиакрилонитрильных волокон.

Полимеры сшитой структуры могут быть плоскими (лестничные и паркетные) и пространственными (трехмерные).

Примером лестничного полимера может служить натуральный каучук – полиизопрен, плоскостного паркетного полимера – графит, трехмерного сетчатого полимера – белок шерсти (кератин), кристаллы алмаза и некоторые другие.

В пространственных полимерах сшивающие цепи (поперечные связи) обычно бывают во много раз короче основных цепей и являются как бы мостиками между длинными цепями. Такие пространственно структурированные полимеры с частым расположением поперечных связей называют сетчатыми полимерами.

Понятие «макромолекула» для таких полимеров является условным, так как в них отдельные молекулы соединены между собой силами основных валентных связей во всех направлениях, образуя гигантскую молекулу. Поэтому они не могут быть переведены в раствор или расплав, т.к. это приводит к разрушению полимера.

2.4. Классификация по поведению при нагревании

По поведению при нагревании ВМС классифицируют на термопластичные и терморезистивные.

К термопластичным полимерам относятся полимеры линейной или разветвленной структуры, свойства которых обратимо изменяются при многократном нагревании и охлаждении.

В текстильной и швейной технологии находят применение такие термопластичные полимеры, как полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол, эфиры поливинилового спирта, поли-

акриловой и полиметакриловой кислот, синтетические волокна, ацетатный шелк, кератин шерсти.

К термореактивным полимерам относятся полимеры линейной и разветвленной структуры, макромолекулы которых при нагревании соединяются друг с другом химическими связями. При этом образуются пространственные сетчатые структуры, теряющие свойства термопластичности.

Термореактивные полимеры используют для стабилизации структуры волокон с целью сообщения тканям и изделиям из них улучшенных потребительских свойств.

Высокомолекулярные соединения столь многообразны по структуре и свойствам, что перечисленные выше принципы классификации не могут в полной мере отразить особенностей их свойств и поведения в процессе эксплуатации.

В частности, физико-механические свойства полимеров в значительной степени зависят от структуры макромолекулярной цепи и пространственного расположения одинаковых радикалов (R) у третичных углеродных атомов.

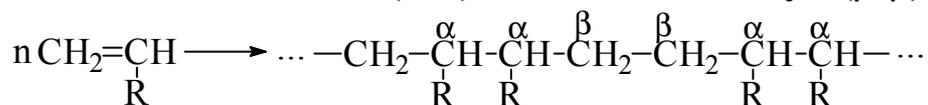
2.5. Классификация по структуре цепей и пространственному строению

По структуре цепи, которая зависит от однотипности взаимосвязи элементарных звеньев, различают регулярные и нерегулярные полимеры.

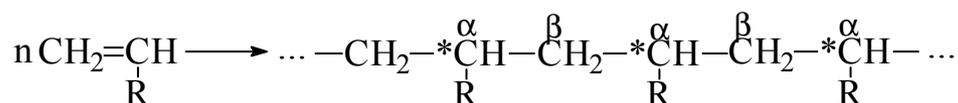
При полимеризации полиолефинов типа $\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_2=\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}$ элементар-

ные звенья в макромолекулярной цепи могут сочетаться различно. В частности, в зависимости от того, какие группы: (α) – «голова» или (β) – «хвост» взаимодействуют друг с другом, различают три вида полимеров:

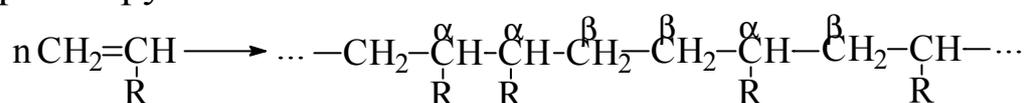
1. Полимеры, у которых образование макромолекулярной цепи идет по схеме «голова к голове» (α - α) и «хвост к хвосту» (β - β):



2. Полимеры, у которых образование цепи идет по схеме «голова к хвосту» (α - β):



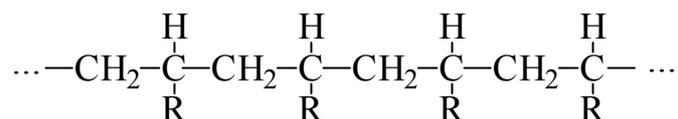
3. Полимеры с произвольным (беспорядочным) расположением замещающих групп, у которых встречаются оба типа соединений элементарных групп:



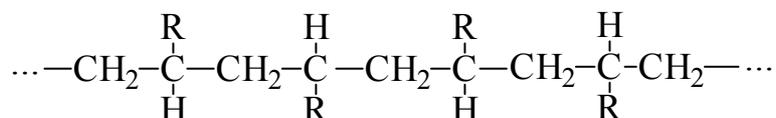
Полимеры первых двух типов называются регулярными, третьего типа – нерегулярными.

У полимеров второго типа, построенных по схеме «голова к хвосту», третичный углеродный атом является асимметрическим (C*). Асимметрия его обусловлена тем, что углеродный атом связан с четырьмя различными группами: CH₂, радикалом R, атомом водорода H и участком макромолекулярной цепи. В результате появляется стереоизомерия цепи. Поэтому регулярные полимеры, построенные по схеме «голова к хвосту», являются *стереорегулярными*. Они имеют строго определенное, регулярно повторяющееся расположение в пространстве звеньев макромолекулы.

В зависимости от относительного расположения радикалов R у третичных углеродных атомов могут возникнуть две стереорегулярные структуры полимера – изотактическая и синдиотактическая:



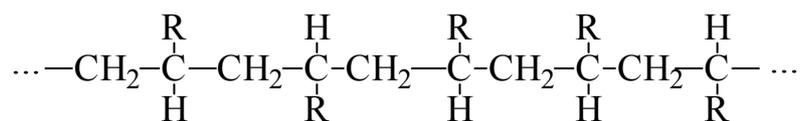
изотактическая структура



синдиотактическая структура

Из приведенных формул видно, что у изотактических полимеров все группы R расположены по одну сторону цепи, у синдиотактических полимеров они расположены поочередно выше и ниже плоскости основной цепи.

Структура полимера с нерегулярным расположением групп R выше и ниже плоскости основной цепи называется атактической структурой:



Свойства стереорегулярных полимеров в значительной степени отличаются от свойств нестереорегулярных (атактических) полимеров: они обладают более высокой температурой плавления, повышенной плотностью и прочностью, поэтому их синтез имеет важное промышленное значение.

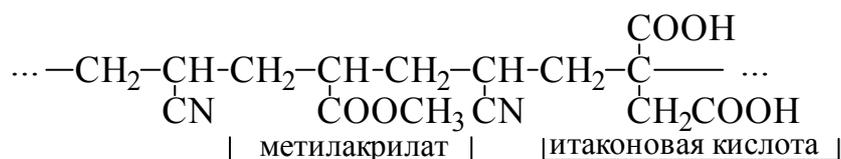
2.6. Классификация по характеру элементарных звеньев

В зависимости от природы элементарных звеньев, образующих макромолекулу, различают два типа полимеров: *гомополимеры* и *сополимеры*. Их отличие заключается в том, что макромолекула гомополимера образована одним мономером и состоит из одинаковых элементарных звеньев, тогда как макромолекула сополимеров состоит из элементарных звеньев двух и более типов.

Примером гомополимера может служить акрилонитрил:



Примером сополимера является волокнообразующий полимер, из которого получают полиакрилонитрильное волокно – нитрон. Строение макромолекулы нитрона схематично можно представить следующим образом:



Этот полимер включает 92% звеньев акрилонитрила, 6,3% - метилакрилата и 1,7% - итаконовой кислоты.

Сополимеры получают с целью достижения желаемого комплекса свойств: растворимости в определенных растворителях, хорошей окрашиваемости и др. Действительно, наличие в макромолекуле нитрона метакрилатных звеньев придает ему повышенную эластичность и устойчивость к истиранию, а введение остатков итаконовой кислоты, содержащих карбоксильные группы, повышает химическую активность полимера и увеличивает восприимчивость волокна к красителям.

Сополимеры, как правило, имеют нерегулярную структуру. По характеру элементарных звеньев они подразделяются на три типа:

1. *Статистические сополимеры*, содержащие в макромолекулах нерегулярно чередующиеся элементарные звенья двух и более типов.

2. *Привитые сополимеры*, главная цепь которых содержит элементарные цепи одного типа, а боковые ответвления – элементарные звенья другого типа.

3. *Блок-сополимеры* – макромолекула состоит из блоков элементарных звеньев двух и более типов.

3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтетические полимеры синтезируют при помощи трех видов реакций:

1. Реакция полимеризации

Эта реакция используется в основном для получения полимеризационных смол из этиленовых углеводородов и их производных. К этой группе полимеров относятся, например, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, поливиниловый спирт, поливинилацетат, полистирол, полиакрилонитрил и др. полимеры, получившие практическое применение в текстильной и швейной технологии.

2. Реакция поликонденсации

Полимеры, получаемые по реакции поликонденсации, называют конденсационными смолами. Эти реакции также лежат в основе получения многих волокнообразующих полимеров (полиамидных, полиэфирных), полимерных текстильных вспомогательных веществ (например полигликолей), для синтеза термореактивных смол непосредственно на волокне с целью улучшения потребительских свойств текстильных и швейных изделий.

3. Реакции модификации (полимераналогичные превращения)

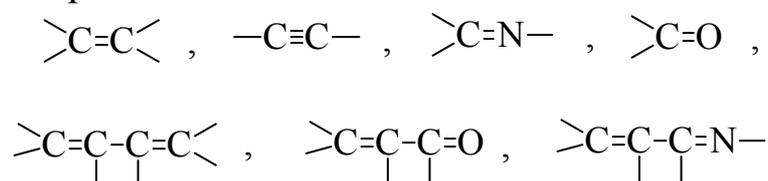
Метод полимераналогичных превращений используют для получения новых видов полимеров путем химического превращения полимеров, полученных по реакции полимеризации и поликонденсации, в полимеры другого строения и состава с другими свойствами.

3.1. Общие представления о реакции полимеризации

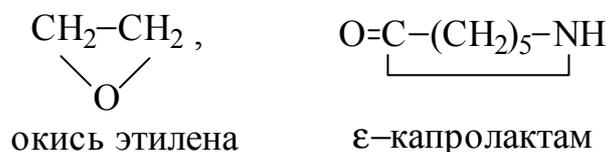
Реакцией полимеризации называют процесс, в результате которого целое число молекул мономера соединяется друг с другом главными валентностями, образуя новое вещество. Эта реакция не сопровождается выделением свободных продуктов, а следовательно, протекает без изменения элементарного состава реагирующих веществ. Однако полученный полимер отличается от исходного мономера по физическим и химическим свойствам.

В общем виде реакцию полимеризации можно представить схемой: $n A \longrightarrow (-A-)_n$, где A – мономер.

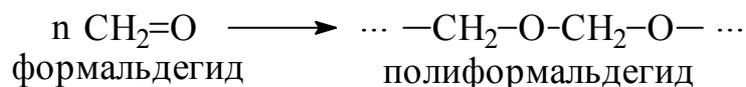
В качестве мономеров в реакциях полимеризации могут выступать соединения с кратными связями:



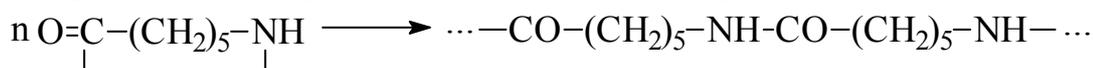
и некоторые циклические соединения с легко размыкающимися циклами:



По реакции полимеризации в зависимости от структуры мономера получают как карбоцепные, так и гетероцепные полимеры. Последние образуются при полимеризации соединений с кратной связью между углеродным и неуглеродным атомами



или содержащих гетероциклические группировки

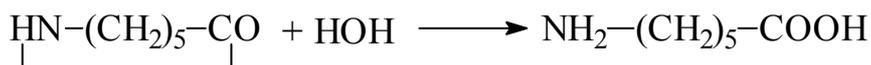


Способность к полимеризации зависит от расположения двойных связей, а также от характера, расположения и числа заместителей.

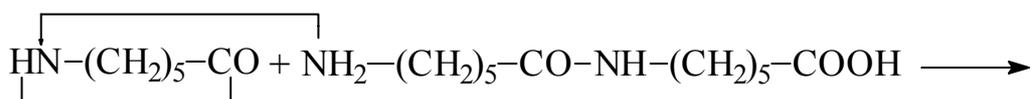
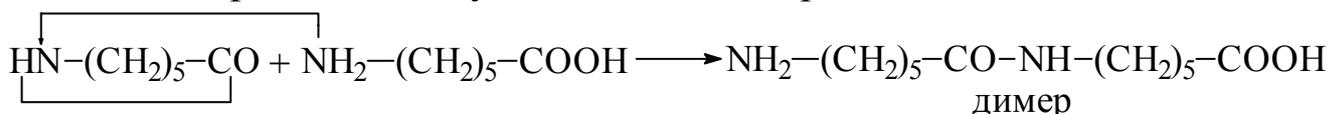
Наиболее склонны к полимеризации соединения с сопряженными двойными связями, у которых две этиленовые группировки разделены одной простой связью. У таких соединений двойные связи не являются зависимыми, а оказывают определенное взаимовлияние друг на друга. В результате мономеры соединяются друг с дру-

Механизм ступенчатой полимеризации за счет раскрытия циклов иллюстрирует синтез полиамида-6, используемого для формования волокна капрон.

Реакции ступенчатой полимеризации стимулируются активаторами, в качестве которых нередко используется вода. В рассматриваемом случае вода реагирует с соответствующим количеством капролактама, образуя ϵ -аминокарпоновую кислоту, содержащую в аминогруппе подвижный атом водорода:



Затем происходит ступенчатая полимеризация по схеме:



Ступенчатая полимеризация большей частью приводит к образованию сравнительно низкомолекулярных соединений. Она представляет большой практический интерес, так как позволяет получать ценные полупродукты для синтеза многих органических соединений.

3.1.2. Цепная полимеризация

Большинство применяемых на практике карбоцепных полимеров (полимеров для синтетических волокон, пластических масс, латексов термопластичных полимеров, используемых в текстильной и швейной технологии) получают путем цепной полимеризации. Она относится к процессам, известным под общим названием цепных реакций, теория которых разработана академиком Н.Н. Семеновым.

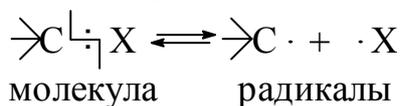
В отличие от ступенчатой полимеризации, протекающей за счет межмолекулярного взаимодействия вследствие перемещения атома водорода из молекулы в молекулу, реакции цепной полимеризации протекают с образованием активных частиц – радикалов или ионов. При этом энергия, выделяющаяся в результате завершения одного акта присоединения, передается другой молекуле, возбуждает ее и провоцирует новый акт присоединения.

Реакции цепной полимеризации включают три стадии: образование активной частицы, рост цепи (образование активного димера, тримера и т.д. крупной активной частицы) и обрыв цепи, приводящий к образованию полимера.

Цепные реакции характеризуются высокой скоростью протекания. Наиболее медленной является стадия образования активной частицы. Она способна стимулироваться физическими и химическими воздействиями (нагреванием, светом, ионизирующим излучением и некоторыми веществами, называемыми инициаторами).

В молекулах органических соединений, используемых в качестве мономеров, атомы углерода соединены друг с другом и с атомами других элементов ковалентными связями. Разрыв этих связей может протекать двумя путями.

1. С образованием свободных радикалов



В данном случае обобщенная пара электронов, образующая ковалентную связь, в равной степени принадлежит обоим атомам. Поэтому при ее разрыве у каждого из атомов, ранее соединенных этой связью, остается по одному неспаренному электрону.

Диссоциацию молекул с таким нарушением ковалентных связей называют гомолитическим или радикальным распадом, а процессы цепной полимеризации, осуществляемые через образование свободных радикалов, называют *радикальной полимеризацией*.

2. С образованием ионов



В данном случае разрушение ковалентных связей идет с образованием ионов, так как обобщенная электронная пара, осуществляющая связь, переходит к одному (наиболее электроотрицательному) атому. Такую диссоциацию молекул называют гетеролитическим или ионным распадом. Он протекает при наличии сильно поляризованных связей.

Цепная полимеризация, протекающая через образование ионов, называется *ионной полимеризацией*. В зависимости от заряда образующегося иона (карбокатиона или карбаниона) она подразделяется на катионную и анионную полимеризацию.

3.1.2.1. Радикальная полимеризация

При радикальной полимеризации образование каждой макромолекулы начинается с инициирования процесса, т.е. с превращения мономера в первичный свободный радикал. Инициирование можно осуществлять различными способами, в зависимости от чего различают:

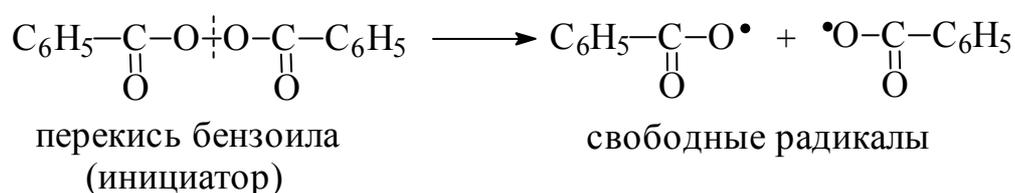
- полимеризацию с применением инициаторов (неустойчивых соединений, легко распадающихся на свободные радикалы);
- термическую полимеризацию (свободные радикалы возникают под действием тепла);
- фотохимическую полимеризацию (инициирование под действием света, ультрафиолетовых лучей);
- радиационную полимеризацию (под действием α -частиц, γ -лучей, рентгеновых лучей, ускоренных электронов и т.д.);
- теломеризацию (оборванную полимеризацию).

Наиболее важной из перечисленных видов радикальной полимеризации является полимеризация с применением инициаторов.

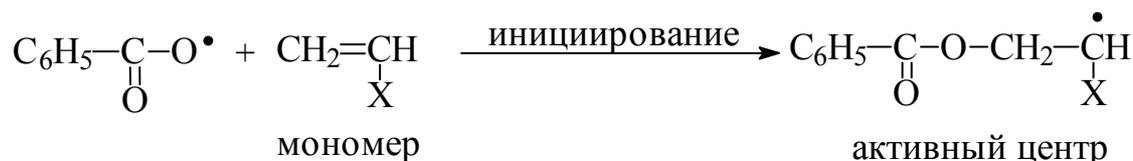
В роли инициаторов могут выступать неустойчивые перекисные соединения, такие, как перекись бензоила, перекись водорода, персульфаты, гидроперекиси.

В качестве примера приведен механизм цепной радикальной полимеризации мономеров с двойной связью, инициированной перекисью бензоила.

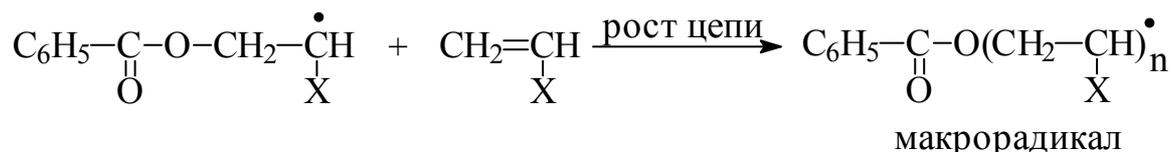
Перекись бензоила – очень неустойчивое соединение и легко распадается на свободные радикалы:



При столкновении с мономером, имеющим двойную связь, свободный радикал взаимодействует с ним, образуя новый свободный радикал с неспаренным электроном – активный центр:



Активный центр (продукт сочетания инициатора и мономера) таким же образом взаимодействует со следующей молекулой мономера, обеспечивая быстрый рост цепи и образуя *макрорадикал*:



При столкновении макрорадикалов образуется макромолекула полимера, уже не способная участвовать в реакции, т.е. происходит обрыв цепи:



Из приведенных формул видно, что при радикальной инициированной полимеризации остатки инициатора входят в состав цепи полимера как концевые группы.

Протекание радикальной полимеризации существенно зависит от условий процесса (температуры, концентрации), природы и чистоты мономера и инициатора.

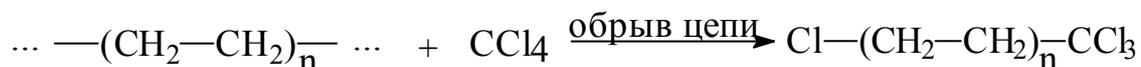
Степень полимеризации возрастает с понижением температуры, уменьшением концентрации радикалов и увеличением концентрации мономера.

Из других видов инициирования все большее значение приобретает теломеризация, так как с ее помощью можно, исходя из простейшего сырья, получать различные высшие моно- и бифункциональные соединения.

При теломеризации радикальную полимеризацию непредельных мономеров проводят в присутствии галогенпроизводных предельных углеводородов или других насыщенных соединений, кото-

рые способны присоединяться к молекулам полимеров и обрывать рост цепи, образуя сравнительно низкомолекулярные соединения.

Например, при полимеризации этилена в присутствии четыреххлористого углерода образуется смесь тетрахлорпроизводных с $n=2,3,4,\dots$ до 15:



Из этой смеси путем перегонки (ректификации) выделяют продукт с $n=3$ $\text{CCl---}(\text{CH}_2\text{---CH}_2)_3\text{---Cl}$, из которого получают ω -аминоэнантовую кислоту, а из последней – синтетическое полиамидное волокно – *энант*.

Путем полимеризации этилена в присутствии алкилсиланов (R---SiH_3) получают высокомолекулярные кремнийорганические соединения. Последние применяют для сообщения текстильным и швейным изделиям гидрофобных и других свойств.

3.1.2.2. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация представляет собой разновидность цепной реакции, в которой активной частицей является положительный (катионная полимеризация) или отрицательный (анионная полимеризация) ион. При этом инициирование мономера осуществляется с помощью катализаторов – веществ, которые активируют мономер, переводя его в ионное состояние по гетеролитическому механизму.

В процессе роста цепи за счет присоединения новых молекул мономера на ее конце сохраняется заряд иона.

Обрыв растущей цепи осуществляется в результате дезактивации ее ионом противоположного заряда.

В качестве мономеров при ионной полимеризации выступают винильные соединения, содержащие электронодонорные или электроакцепторные заместители, вызывающие поляризацию двойной связи.

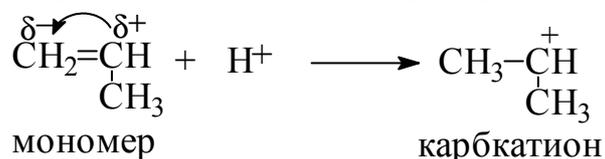
Катионная полимеризация характерна для мономеров, содержащих электронодонорные заместители.

В качестве катализаторов катионной полимеризации выступают сильные акцепторы электронов, например сильные кислоты, фтористый бор (BF_3), хлорид алюминия (AlCl_3) и другие. Они способствуют образованию карбокатиона – активной частицы, имеющей положительный заряд у одного из углеродных атомов мономера.

Примером реакции катионной полимеризации может служить синтез пропилена в присутствии катализатора – соляной кислоты.

1. Образование активного центра

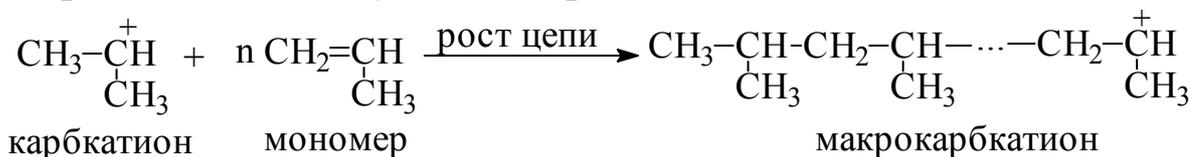
Соляная кислота диссоциирует с образованием иона водорода H^+ ($HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$), который присоединяется к молекуле мономера, превращая ее в карбокатион и инициируя реакцию:



Стрелкой показана поляризация двойной связи.

2. Рост цепи

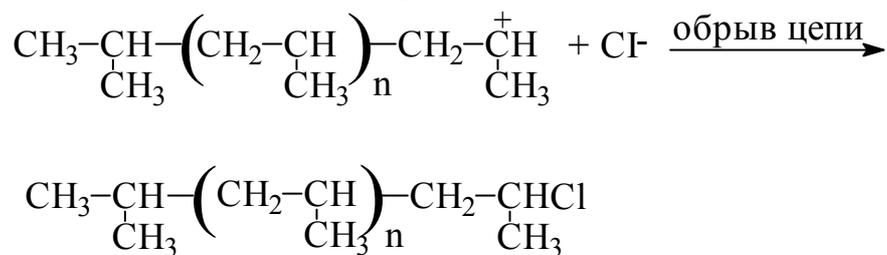
Рост цепи осуществляется по тому же механизму, что и образование карбокатиона, за счет присоединения к нему второй, третьей, четвертой и т.д. молекул мономера:



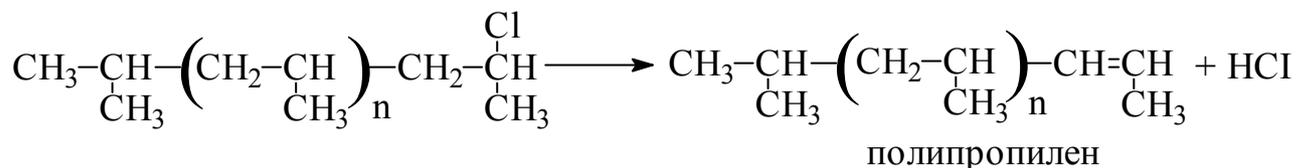
Из приведенных формул видно, что активность макрокарбокатиона проявляется в конце цепи.

3. Обрыв цепи

Обрыв растущей цепи может осуществляться в результате деактивации ее анионом катализатора (в нашем случае ионом Cl^-):



Катализатор при этом регенерируется по схеме:



Полипропилен используют для получения легкого и прочного полипропиленового волокна, устойчивого к действию различных химических реагентов, микроорганизмов и насекомых.

Полипропиленовые волокна перерабатывают как в чистом виде, так и в смеси с другими волокнами – шерстью, хлопком, вискозой.

Используют волокно для выработки тканей различного ассортимента, трикотажных изделий и ковров.

Катионную полимеризацию обычно проводят при низких температурах (-50 –70°C), так как при этом получают линейные макромолекулы с высокой молекулярной массой.

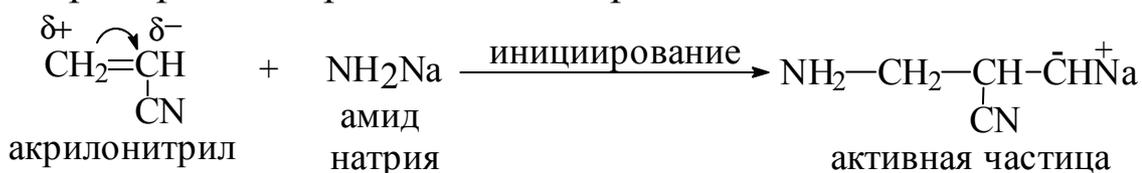
Скорость катионной полимеризации и молекулярная масса полимера увеличиваются с возрастанием полярности среды.

Анионная полимеризация. Этот вид полимеризации осуществляется через образование иона с отрицательно заряженным атомом углерода (карбаниона). Как правило, карбанион образует ионную пару с противоположно заряженным (положительным) ионом, входящим в состав катализатора.

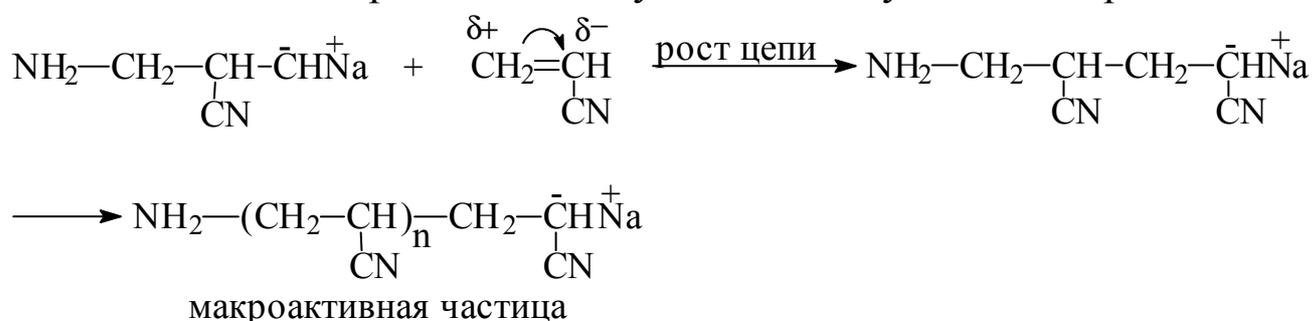
В качестве катализаторов при реакциях анионной полимеризации могут быть использованы вещества, являющиеся донорами электронов, например основания, щелочные металлы и их гидриды (LiH, NaH), амид натрия NaNH_2 , металлоорганические соединения и др.

Примером механизма анионной полимеризации может служить реакция синтеза акрилонитрила в присутствии катализатора амида натрия в среде жидкого аммиака.

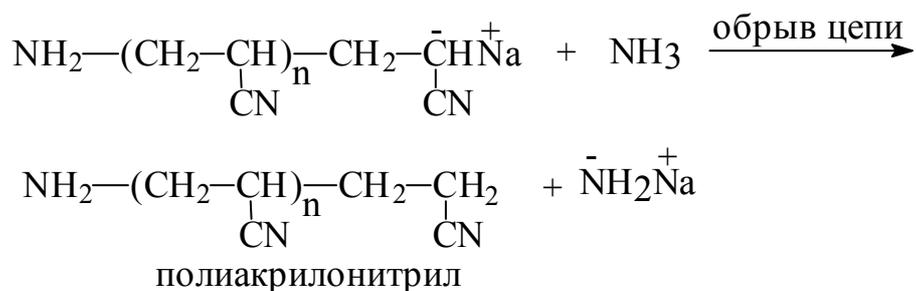
Процесс начинается с присоединения катализатора к молекуле мономера, в результате чего один из атомов углерода мономерного звена приобретает отрицательный заряд:



Рост цепи происходит за счет присоединения к образовавшейся активной частице карбаниона следующей молекулы мономера:



Прекращение роста цепи происходит в результате взаимодействия с растворителем, в приведенном примере – с жидким аммиаком:



Полиакрилонитрил и его сополимеры используются для получения синтетического волокна нитрон.

При отсутствии в реакционной смеси веществ, обеспечивающих обрыв цепи, полимеризация идет до полного израсходования мономера.

Скорость анионной полимеризации возрастает с повышением концентрации мономера и катализатора.

Особенно большое значение анионная полимеризация получила после открытия синтеза *стереорегулярных* полимеров, которые, как указано выше, имеют строго определенное, регулярно повторяющееся расположение в пространстве отдельных звеньев макромолекулы.

3.1.3. Сополимеризация

Если в реакции полимеризации участвуют два и более мономера, различных по природе, то процесс называют сополимеризацией, а продукты реакции сополимерами.

Как было отмечено выше, различают три вида сополимеров: *статические* (простые), *привитые* и *блоксополимеры*.

В общем виде схема синтеза статического сополимера может быть изображена так:



В этом случае звенья мономеров распределяются в макромолекулах статически, т.е. без определенного порядка чередования, а среднее их соотношение равно соотношению мономеров в смеси.

Это возможно, если мономеры обладают близкой или одинаковой реакционной способностью по отношению к инициаторам и катализаторам.

Если мономеры обладают различной реакционной способностью, рост может протекать различными путями и с различной скоростью. В этом случае концентрации мономеров и состав сополимера в процессе полимеризации будут изменяться.

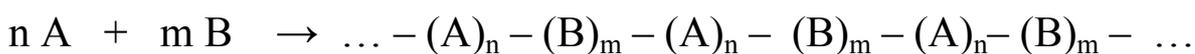
Реакции статической сополимеризации могут протекать как по радикальному, так и по ионному механизму.

Сополимеризация позволяет широко варьировать свойства получаемых полимеров, которые изменяются не только в зависимости от природы мономеров, но и от их соотношения, механизма сополимеризации, температуры, способа практического получения, метода инициирования реакции.

Простую сополимеризацию широко используют при получении синтетических каучуков и эмульсий на их основе (бутадиенстирольного СКС, бутадиен-нитрильного СКН) и синтетических волокон, например полиакрилонитрильных.

Блоксополимерами называют такие синтетические высокомолекулярные соединения, в макромолекулах которых имеет место упорядоченное чередование в макроцепи отдельных звеньев мономеров.

Строение блоксополимеров в общем виде можно представить схемой:



Синтезировать блоксополимеры можно несколькими способами:

1. Механической или термической деструкцией полимерных цепей двух и более полимеров.
2. Механической или термической деструкцией полимерных цепей одного полимера в присутствии мономера другого строения.
3. Взаимодействием сравнительно низкомолекулярных соединений (олигомеров), на концах макромолекул которых находятся реакционноспособные функциональные группы.

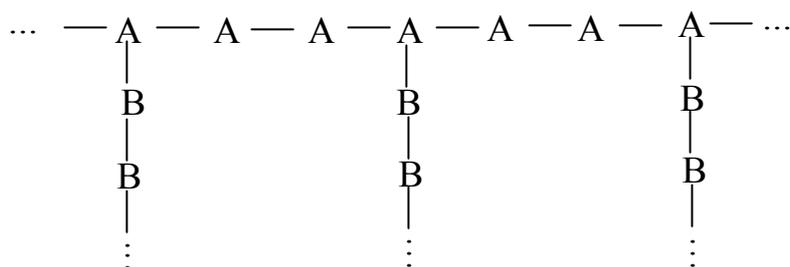
Процесс синтеза блоксополимеров протекает по радикальному или ступенчатому механизму.

При механической (вальцевание, размол, перетирание) и термической (нагревание в отсутствие кислорода) деструкции макромолекулы сравнительно легко разрываются, образуя макрорадикалы. Последние взаимодействуют с макрорадикалами другого строения, образуя макромолекулы блоксополимера.

Таким путем могут быть синтезированы ВМС, которые не удастся получить обычными методами, например сополимеры природных ВМС (целлюлозы, крахмала) с синтетическими полимерами (полиакрилонитрилом, полистиролом).

Привитые сополимеры содержат в основной цепи один тип элементарных звеньев, а в боковой цепи – некоторое количество звеньев другого состава.

Строение их может быть изображено схемой:



где А – элементарные звенья основной цепи;

В – элементарные звенья боковой цепи.

Привитые сополимеры получают при совместной полимеризации полимера и мономера. При этом могут быть реализованы два пути синтеза привитых сополимеров:

1. Прививка мономера или макрорадикала на полимер.

В данном случае полимеры получают путем образования активных центров не на концах цепи, как обычно, а в отдельных звеньях полимера. К этим активным центрам присоединяются в виде боковой цепи мономер или полимерный радикал.

2. Полимеризация мономера с образованием боковых полимерных цепей.

Получение разветвленной цепи полимера достигается путем растворения полимера в мономере и добавления к раствору инициатора. Радикалы, возникающие при распаде инициатора, реагируют не только с мономером, но и с водородом полимера, образуя макрорадикалы с холостым электроном не на конце, а в центре макроцепи. Этот макрорадикал активизирует полимеризацию второго мономера, который присоединяется к нему, образуя боковые цепи.

Недостаток способа в том, что получается не чистый привитой сополимер, а его смесь с исходным полимером и полимером, образующимся в результате полимеризации мономера. Чтобы получить привитой сополимер в чистом виде, следует подобрать условия, исключющие протекание реакции гомополимеризации.

3.1.4. Технические способы проведения полимеризации

Свойства гомополимеров и сополимеров в значительной степени зависят от технологического оформления процесса полимериза-

ции. На практике используют следующие основные технические способы полимеризации:

- полимеризация в массе (блочная полимеризация);
- полимеризация в растворе;
- эмульсионная полимеризация;
- полимеризация в твердой фазе.

Блочную полимеризацию проводят в газовой или конденсированной фазе в отсутствие растворителя. Ее целесообразно применять тогда, когда готовому изделию нужно придать форму сосуда, в котором проводят полимеризацию, поскольку извлечение блока из автоклава и дальнейшая его переработка связаны с большими трудностями. Способ имеет и другой недостаток, например трудность поддержания температуры в различных частях массы на заданном уровне по причине местных перегревов. Это, в свою очередь, приводит к получению полимера, неоднородного по молекулярной массе и другим свойствам.

В связи с вышеизложенным полимеризация в массе имеет сравнительно ограниченное применение, например при получении прозрачных изделий из органического стекла. По этому методу впервые в мире был осуществлен выпуск синтетического каучука по способу С.В. Лебедева.

Полимеризация в растворе предусматривает наличие мономера и растворителя, способного растворять либо только мономер, либо и мономер, и образующийся полимер.

В первом случае образующийся полимер выпадает в осадок и его отделяют фильтрованием.

Во втором случае образуется раствор полимера – лак. Последний применяют непосредственно как таковой или выделяют из него полимер осаждением или испарением растворителя. Для осаждения используют новый растворитель, смешивающийся с ранее взятым, но в котором полимер не растворяется.

По этому способу проводят в основном каталитическую полимеризацию.

Недостаток способа – получение полимеров с малой молекулярной массой по причине уменьшения концентрации мономера и возможности возникновения обрыва цепи в присутствии растворителя.

Эмульсионная полимеризация основана на использовании эмульсии полимера – обычно водной. Это наиболее распространен-

ный в настоящее время метод. Сущность метода состоит в том, что мономер эмульгируют в жидкости, которая не растворяет ни мономер, ни полимер. Для повышения устойчивости эмульсии в нее вводят эмульгатор (ПАВ) и стабилизатор (обычно желатин).

Эмульсионную полимеризацию, как правило, проводят в присутствии водорастворимых инициаторов, например перекиси водорода, и для поддержания рН-среды используют буферные вещества.

Полимеры, получаемые эмульсионным методом, отличаются высоким молекулярным весом и сравнительно небольшой полидисперсностью.

По этому способу получают эмульсии полимеров, используемые в качестве клеев, применяемых в швейной технологии и ТВВ для улучшения потребительских свойств тканей.

Полимеризация в твердой фазе протекает обычно при значительно более низких температурах, чем температура плавления мономера, и при более высоких температурах, чем температура фазового перехода стеклообразного состояния в кристаллическое.

3.2. Поликонденсация

Поликонденсацией называется процесс образования ВМС из мономеров, сопровождающийся выделением простейших низкомолекулярных соединений (вода, аммиак, галогенводород и др.).

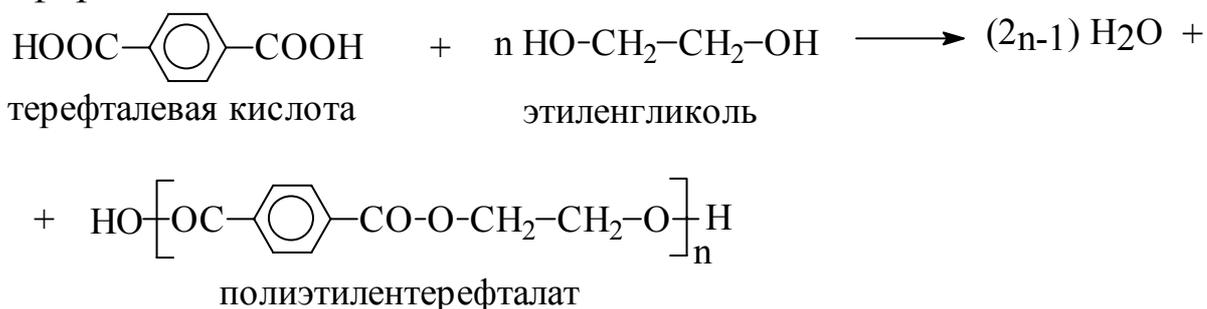
В качестве мономеров в данном случае выступают би- или полифункциональные соединения. При их взаимодействии отщепляется молекула простого вещества и образуется новая группа, связывающая остатки реагирующих молекул. Поэтому в отличие от полимеризации в данном случае состав элементарного звена полимера не соответствует составу исходных мономеров.

В общем виде реакцию поликонденсации можно представить схемой:



Здесь А и В – радикалы, входящие в состав мономеров, а и в – их функциональные группы, ав – низкомолекулярное вещество, выделяющееся в результате реакции.

Примером такой реакции служит, в частности, синтез полиэтилентерефталата – продукта, из которого формируют синтетическое полиэфирное волокно лавсан:



Данная реакция носит название реакции полиэтерфикации.

Реакции поликонденсации всегда идут по ступенчатому механизму, т.е. с образованием устойчивых димеров, тримеров, тетрамеров и т.д., а рост цепи происходит постепенно. Это роднит их с реакциями ступенчатой полимеризации.

Прекращение роста цепи наступает вследствие резкого снижения концентрации исходных мономеров и достижения равновесия между полимерными продуктами и низкомолекулярными веществами.

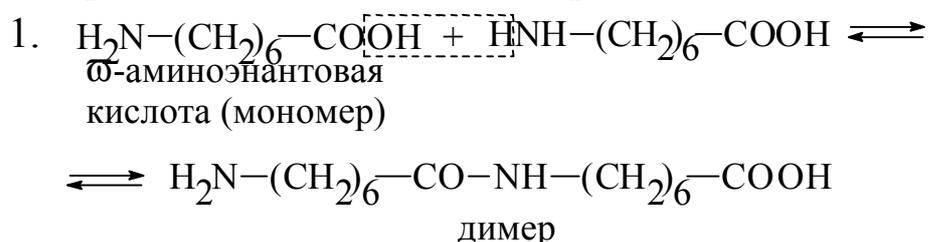
Промежуточные продукты реакции поликонденсации устойчивы, и их можно выделить. При этом они сохраняют свою реакционную способность по причине наличия непрореагировавших функциональных групп.

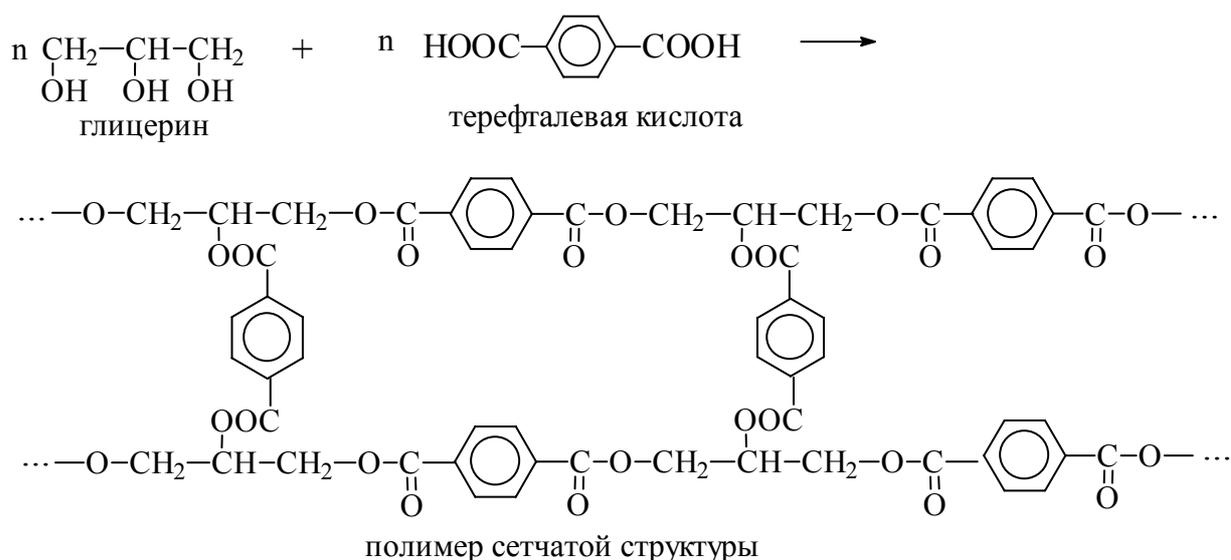
3.2.1. Классификация реакций поликонденсации

Поликонденсацию подразделяют на гомополиконденсацию и гетерополиконденсацию.

В *гомополиконденсации* участвуют однородные молекулы. Примером реакции гомополиконденсации служит синтез полимера ω-аминоэнантовой кислоты, из которого формируют синтетическое волокно полиамид-7 (энант, найлон-7).

Механизм ступенчатой поликонденсации этого полимера можно представить следующим образом:





Реакции поликонденсации часто бывают обратимыми. Скорость реакции сдвигают в нужную сторону выведением из реакции побочных продуктов (например воды), повышая тем самым концентрации реагирующих веществ.

Важнейшими реакциями поликонденсации являются:

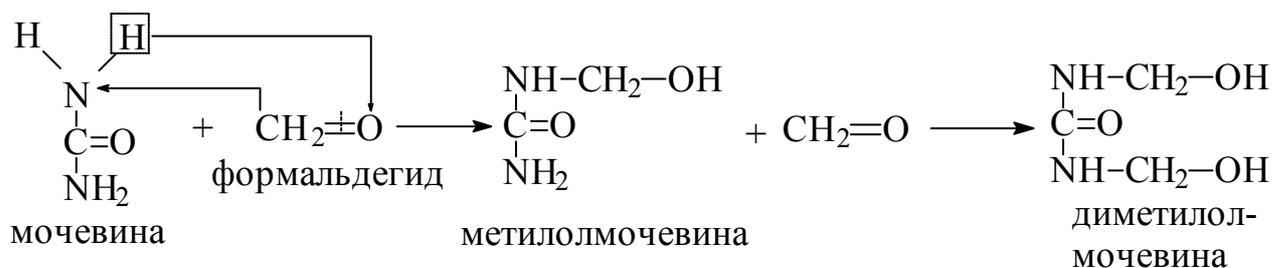
1. Синтез полиуретанов, из которых формируют высокоэластичные полиуретановые волокна (спандекс-волокна). Их получают путем поликонденсации дихлоругольных эфиров гликолей ($n \text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$) с диаминами ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$) или сополиме-

ризацией гексаметилендиизоционата ($\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) с тетраметиленгликолем.

Полиуретаны широко применяют в различных отраслях промышленности, например, для получения синтетических волокон, пенных пластиков (поролон), пленочных материалов, клеев, лаков и т.д.

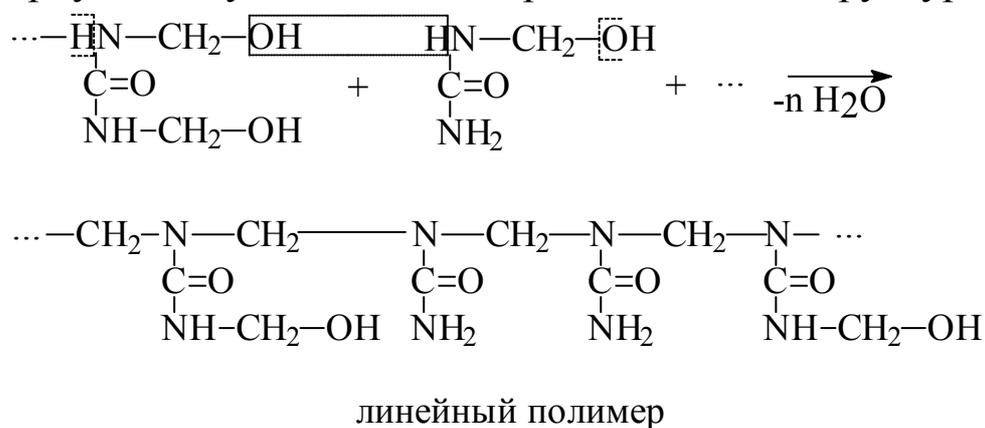
2. Синтез мочевиноформальдегидных смол линейного и разветвленного строения. Их получают по реакции поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии щелочных и кислотных катализаторов.

В начальной стадии одна или две молекулы формальдегида присоединяются к молекуле мочевины, образуя низкомолекулярные соединения моно- и диметилолмочевину:

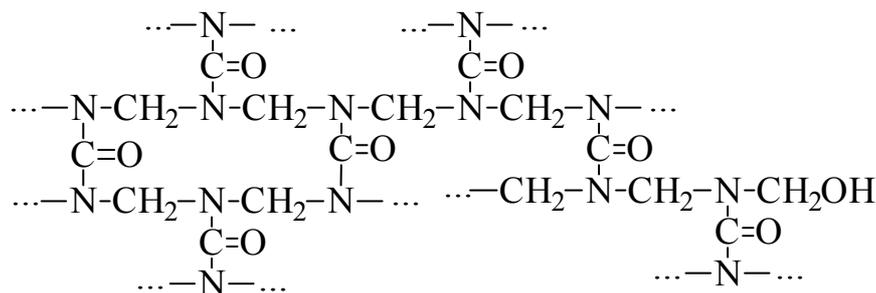


Эта реакция протекает в щелочной среде. Смесь образующихся продуктов получила название предконденсаты термореактивных смол. Их используют в отделочном производстве для улучшения потребительских свойств текстильных изделий и в швейном производстве для придания изделиям устойчивой формы.

В кислой среде молекулы моно- и диметилолмочевины взаимодействуют друг с другом по реакции поликонденсации, образуя высокомолекулярную смолу линейной или разветвленной структуры:



При дальнейшей поликонденсации выделяется вода за счет групп $-\text{NH}-$ и $-\text{CH}_2-\text{OH}$ разных цепей. При этом образуется пространственный полимер с сетчатой структурой:



Указанные реакции могут протекать в структуре волокнообразующих полимеров, изменяя их свойства, что используется в практике текстильного и швейного производств для придания изделиям свойств малосминаемости, малоусадочности, при изготовлении искусственной кожи, деталей машин и т.д.

3.2.2. Технические способы проведения реакций поликонденсации

Известны следующие технические способы проведения поликонденсации: в расплаве, в растворе, на поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей и в твердой фазе.

Поликонденсация в расплаве идет при температурах 200 – 280°C. Ее используют в том случае, когда исходные мономеры и полимер устойчивы при температурах плавления. Для предотвращения процесса деструкции и других побочных реакций процесс поликонденсации проводят в атмосфере инертных газов, а заканчивают его в вакууме. Это позволяет наиболее полно выделить побочные низкомолекулярные продукты.

Необходимым условием проведения реакций в расплаве является равномерный прогрев.

Поликонденсацию в растворе ведут при значительно более низких температурах, чем в расплаве (~20 – 50°C). Это требует использования специально подобранного растворителя, присутствия катализатора, ускоряющего процесс, и, если необходимо, присутствия акцепторов побочного низкомолекулярного продукта.

При проведении реакции поликонденсации на поверхности раздела двух несмешивающихся жидких фаз мономеры растворяют в двух несмешивающихся растворителях. При этом полимер образуется на поверхности раздела двух жидкостей в виде пленки и непрерывно извлекается из реакционной среды.

Если несмешивающиеся жидкости образуют эмульсию, то полимер осаждается из нее в виде хлопьев. Этот вид реакции поликонденсации осуществляют при комнатной температуре.

Реакцию поликонденсации в твердой фазе проводят при смешивании твердых мономеров. Скорость взаимодействия их резко возрастает при приближении температуры синтеза к температуре плавления мономеров и с увеличением размеров кристаллитов. Реакция имеет автокаталитический характер.

4. СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Особенности химической структуры полимеров, строение макромолекул, их форма, агрегатное состояние и высокая молекулярная масса полимерных веществ определяют и особенности их физико-механических и химических свойств.

4.1. Физико-механические свойства полимеров

4.1.1. Механическая прочность и деформации полимеров

Важнейшими физико-механическими свойствами полимеров являются механическая прочность и способность к деформациям.

Механическая прочность – это способность полимера противостоять механическим воздействиям.

Текстильные и швейные изделия в процессе эксплуатации могут подвергаться разнообразным механическим воздействиям. Поэтому качество их характеризуется такими показателями, как:

- прочность при разрыве;
- относительное удлинение;
- прочность к истиранию;
- прочность к многократным изгибам и др.

Под деформацией понимают изменение формы и объема полимерного изделия под влиянием различных факторов.

Различают упругие деформации (обратимые, эластичные) и пластические (необратимые).

Упругие деформации характеризуются тем, что внешние воздействия приводят к восстановлению первоначальной формы (у волокнообразующих полимеров – структуры), размеров изделия.

Пластические деформации характеризуются сохранением формы (структуры, объема) после снятия воздействия, вызвавшего деформацию полимера.

На практике чаще всего проявляется частично обратимая деформация, характеризующаяся частичным восстановлением формы, структуры, размеров изделия после снятия нагрузки.

Изменяя характер и величину воздействия, упругую деформацию можно перевести в пластическую.

Указанные физико-химические свойства полимеров зависят от структуры макромолекул, их химической природы, температуры, гибкости, конформаций, агрегатного и фазового состояний.

4.1.2. Понятие гибкости и конформаций макромолекул

Гибкость макромолекул является важнейшим свойством полимеров, поскольку играет важную роль в процессах их растворения, кристаллизации и др.

Гибкость цепи, т.е. способность ее к изгибу, может быть рассмотрена как способность поворота отдельных частей цепной макромолекулы без изменения химических связей и валентных углов. Она проявляется лишь у линейных полимеров и определяет форму молекул.

Вращение каждого углеродного атома вокруг σ ($-C-C-$) – связи не свободно. Оно заторможено взаимодействием между химически не связанными друг с другом соседними атомами. Поэтому гибкость цепи обусловлена не свободным, а внутренним вращением и вращательными колебаниями отдельных частей молекулы относительно друг друга.

Вращение звеньев углеводородной цепи требует некоторой энергии активации, необходимой для преодоления потенциального барьера вращения. При этом наступает *внутреннее вращение*. Чем выше энергетический барьер, тем реже происходит внутреннее вращение, тем жестче молекула.

Участок цепи, на котором происходит внутреннее вращение, называется *сегментом*.

По статистической величине сегментов макромолекулы подразделяются на гибкоцепные и жесткоцепные.

У *гибкоцепных* макромолекул на один сегмент приходится около десятка элементарных звеньев, а *жесткоцепных* – несколько десятков.

Гибкость макромолекул зависит от химического состава строения макромолекул и внешних факторов (температуры, механических нагрузок, характера среды).

Установлено, что введение в полимерную цепь метильных и этильных радикалов приводит к повышению гибкости цепи, а радикалов более сложного строения – к уменьшению гибкости. Зависит она и от расстояния между заместителями: при малых расстояниях

энергия активации вращения возрастает и гибкость макромолекул снижается.

Благодаря гибкости макромолекул линейных полимеров и наличия у них внутреннего вращения цепная макромолекула может принимать различные формы.

Состояния, которые проходит цепная молекула в результате свободного внутреннего вращения отдельных ее участков без разрыва валентных связей, называются *конформациями*.

Конформации имеют линейную (фибрилярную, выпрямленную) форму молекулярного клубка или промежуточные формы (спиральные, складчатые и др.).

Вид конформаций зависит в первую очередь от сил внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий. Если силы внутримолекулярного взаимодействия выше сил межмолекулярного взаимодействия, то макромолекула стремится свернуться в клубок. Примером таких макромолекул могут служить полимерные цепи полиэтилена, полипропилена, фенолформальдегидной смолы. Эти молекулы жесткие и характеризуются сильным внутримолекулярным взаимодействием.

Если силы внутримолекулярного взаимодействия ослаблены, а межмолекулярное взаимодействие достаточно сильно, то даже гибкие макромолекулы находятся в фибриллярном состоянии.

Под влиянием внешних воздействий, например вытягивания, конформации молекулярного статического клубка могут переходить в промежуточные и линейные.

4.1.3. Физические состояния полимеров

Различают агрегатные, фазовые и деформационные состояния полимеров.

Полимеры существуют в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком. Третьего агрегатного состояния – газообразного – для полимеров не существует по причине очень высоких сил межмолекулярного взаимодействия, обусловленных большими размерами макромолекул.

В *твердом* агрегатном состоянии полимеры характеризуются высокой плотностью упаковки молекул, наличием у тел определенной формы и объема и способностью к их сохранению. Твердое со-

стояние реализуется в том случае, если энергия межмолекулярного взаимодействия превышает энергию теплового движения молекул.

В *жидком* агрегатном состоянии сохраняется высокая плотность упаковки макромолекул, оно характеризуется определенным объемом, определенной формой, но в данном состоянии полимер обладает малым сопротивлением к сохранению этой формы, поэтому принимает форму сосуда.

В двух агрегатных состояниях существуют термопластичные полимеры, способные плавиться. К ним относятся многие линейные и разветвленные полимеры – полиэтилен, полипропилен, полиамиды, политетрафторэтилен и др.

Сетчатые полимеры, а также линейные и разветвленные полимеры, которые при нагревании приобретают сетчатое строение, существуют только в твердом состоянии.

Для полимеров характерны три фазовых состояния: кристаллическое, жидкокристаллическое и аморфное.

Кристаллическое состояние характеризуется дальним порядком в расположении частиц, т.е. порядком, в сотни и тысячи раз превышающим размеры самих частиц.

Жидкокристаллическое состояние промежуточно между кристаллическим и аморфным.

Аморфное фазовое состояние характеризуется ближним порядком в расположении частиц, т.е. порядком, соблюдаемым на расстояниях, сопоставимых с размерами частиц.

Большинство аморфных полимеров может находиться в трех деформационных (релаксационных) физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

На этой основе все полимерные материалы можно разделить на три группы:

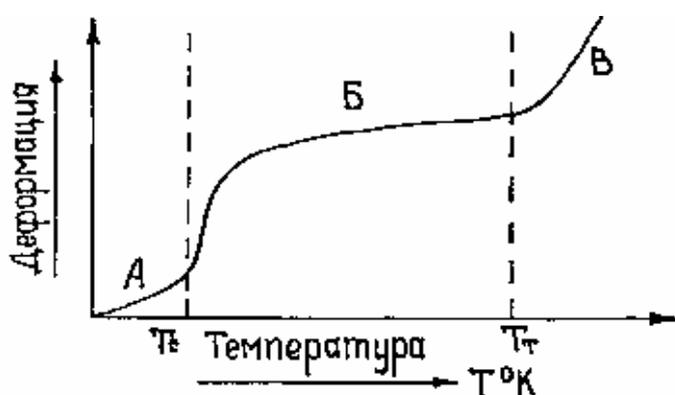
- первая группа включает все жесткие полимеры, неспособные к растяжению и большим упругим деформациям, например полистирол;

- ко второй группе относятся высокоэластичные полимеры, способные обратимо деформироваться при значительном изменении их формы под действием внешней нагрузки: различные типы резин, натуральные и синтетические каучуки;

- третью группу составляют пластичные полимеры, обнаруживающие текучесть при воздействии внешних сил, например полиизобутилен.

4.1.4. Зависимость деформационных свойств полимеров от температуры

Выбирая полимер по тому или иному назначению, необходимо учитывать, при какой температуре он или изделие из него будут использоваться. Связано это с тем, что деформационные физические состояния в значительной степени зависят от температуры. В большом температурном интервале, например от -50 до 180°C , данные полимеры способны переходить из одного физического состояния в другое. Так, отнесенный к первой группе полистирол при 20°C находится в стеклообразном состоянии, при 95°C он становится эластичным, а при 140°C размягчается и делается вязкотекучим.



Зависимость свойств полимеров от температуры характеризуется термомеханической кривой, изображенной на рисунке.

При низких температурах материал жесткий и почти не деформируется под влиянием определенного напряжения (нагрузки). Область А характеризует стеклообразное состояние полимера, а температура T_c — температуру стеклования. Деформация в этой области носит упругий характер и практически не изменяется с увеличением температуры вплоть до температуры стеклования.

Стеклообразное состояние — это твердое аморфное состояние, которое характеризуется колебательным движением атомов. Малые упругие деформации в этом состоянии объясняются значительным преобладанием сил межмолекулярного взаимодействия над энергией теплового движения молекул.

При температуре стеклования T_c деформация резко возрастает. При нагревании выше T_c полимер размягчается и становится эластичным. Участок Б соответствует высокоэластическому состоянию, характеризуемому большими обратными деформациями. Высокоэластическое состояние присуще только полимерам. Это такое аморфное состояние, которое отличается движением сегментов при неподвижности макромолекул в целом.

При температуре выше температуры текучести T_T полимер размягчается настолько, что, будучи растянут и освобожден от нагрузки, он уже не способен к обратимым деформациям. Полимер течет, находясь в вязкотекучем состоянии (область В), при котором подвижны не только сегменты, но и макромолекулы в целом.

Температурные зависимости деформации различных полимеров имеют огромное практическое значение. В частности, T_C является характеристикой гибкости полимерной цепи, а величина температурного интервала $T_T - T_C$ может быть использована для определения молекулярной массы полимера (например, волокнообразующего) или молекулярной массы сегмента. При этом используют формулу $M = M_c + \frac{V(T_T - T_C)}{C + (T_T - T_C)}$, где M – молекулярная масса полимера, M_c – молекулярная масса сегмента, V и C – константы, зависящие от режима деформации и химической природы полимера.

4.1.5. Влияние температуры на структуру и свойства волокон

Резкое изменение свойств с изменением температуры характерно для большинства химических волокон, проявляющих свойства термопластичности. Характер этих изменений имеет большое практическое значение, поскольку волокна и изделия из них подвергаются высокотемпературным обработкам в процессах изготовления тканей и их отделки, в швейном производстве при влажно-тепловых обработках изделий, а также при эксплуатации в быту (стирка, глаженье).

Одним из наиболее важных показателей, характеризующих свойства термопластичных волокон в условиях высокотемпературной обработки, является температура стеклования T_C , которая влияет на процессы крашения, обеспечивая достижение необходимой интенсивности и равномерности окраски, от нее зависит сминаемость и усадка волокон.

При температуре ниже температуры стеклования T_C термопластичные волокна не могут быть окрашены, поскольку не имеют достаточного свободного объема для диффузии молекул красителя вглубь волокна.

Неравномерность окрасок объясняется неравномерностью структуры волокон, которая может быть выровнена и стабилизирована за счет обратимой деформации структуры при нагревании в интервале температур, равном разности $T_T - T_C$. Стабилизация структуры снижает сминаемость и усадку тканей из термопластичных волокон. Это можно объяснить следующим образом. Во время термической обработки молекулы полимера приобретают избыток тепловой энергии, что приводит к разрушению межмолекулярных связей и колебанию сегментов макромолекул. Вместе с тем вращение сегментов, необходимое для деформации (релаксации) макромолекул, может произойти только после определенного энергетического барьера, что требует затраты энергии (повышения температуры). При температуре, превышающей величину T_C , кинетическая энергия макрочастиц становится больше энергии барьера, вращение сегментов происходит самопроизвольно, что приводит к нарушению структуры. Последняя стабилизируется быстрым охлаждением, в результате чего снижается усадка и сминаемость тканей из термопластичных волокон.

Природные и искусственные целлюлозные волокна характеризуются высокой температурой стеклования, которая намного превышает температуру деструкции. Это объясняется высокой жесткостью и малой гибкостью макромолекул целлюлозы. Поэтому целлюлозные волокна отличаются низкой термостойкостью.

Низкую термостойкость шерстяного волокна можно объяснить сетчатой структурой кератина. Известно, что полимеры трехмерной структуры не проявляют гибкости.

Рассмотренные изменения структуры и свойств волокна имеют место в швейном производстве при влажно-тепловых обработках изделий. В данном случае под действием влаги и тепла происходит деформация полимера, а затем после придания изделию определенной формы или объема обеспечивается восстановление межмолекулярных связей при новой конфигурации их цепей.

4.1.6. Зависимость физико-механических свойств полимеров от структуры макромолекул и молекулярной массы

Выше сказано, что молекулы полимеров бывают линейными, разветвленными в одной плоскости и трехмерными, т.е. разветвленными в трех направлениях. При этом цепи могут быть построены ре-

гулярно и нерегулярно, как в случае атактической, изотактической и синдиотактической структур макромолекул. Установлено, что эти структуры влияют и на свойства полимеров. Так, чем регулярнее структура макромолекулярной цепи, тем выше прочность полимеров.

Физические свойства высокомолекулярных соединений определяются также величиной межмолекулярных сил между цепями и прочностью связей между звеньями вдоль цепи (внутримолекулярных связей).

Наиболее эластичными являются полимеры, макромолекулы которых состоят из атомов водорода и углерода (полиэтилен и его алкильные производные). У таких полимеров между цепями действуют только силы Ван-дер-Ваальса, притягивающие соседние цепи друг к другу за счет взаимодействия метиленовых ($-\text{CH}_2$) групп смежных цепей. Эти силы невелики, быстро уменьшаются с увеличением межмолекулярного расстояния, что благоприятствует скольжению цепей, при этом, как следствие, снижается температура плавления полимера.

Введение углеводородных радикалов в цепь полиэтилена ослабляет силы, связывающие отдельные цепи, снижает плотность упаковки цепей, тем самым сообщая большую молекулярную текучесть всей структуре. Так, полиизобутилен становится текучим (каучукоподобным) при комнатной температуре.

Полярные заместители в макромолекулах полимеров, такие, как атомы галогенов, группы $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, резко изменяют механические свойства полимеров. Они повышают силы межмолекулярного взаимодействия и увеличивают жесткость полимера. Поэтому полимеры, содержащие полярные группы (полиамиды, поливинилацетат, поливинилхлорид, полиакрилонитрил и др.), при комнатной температуре неэластичны.

Механические свойства полимеров связаны с их молекулярной массой, которая определяет длину цепи и влияет на гибкость макромолекул.

С повышением молекулярной массы полимеров возрастает прочность волокон и пленок из них, повышается их эластичность и температура плавления, уменьшается растворимость и расширяются температурные пределы высокоэластичного состояния.

Зависимость свойств полимера от молекулярной массы, длины и конфигурации макромолекул объясняется различием в продольных

и поперечных размерах макромолекулярных цепей. Длина макромолекул превышает их поперечные размеры в несколько тысяч раз, предопределяя высокую гибкость цепей. Поэтому макромолекулы линейных полимеров почти всегда изогнуты, а гибкость длинной изогнутой макромолекулы значительно выше, чем прямой.

Влияние молекулярной массы на гибкость можно сравнить лишь в пределах одного класса полимеров.

4.2. Химические свойства полимеров

Химические превращения полимеров мало отличаются от реакций низкомолекулярных соединений. Однако они имеют свои специфические особенности, обусловленные большими размерами и сложностью структуры макромолекул.

С учетом сказанного различают два типа химических реакций, свойственных высокомолекулярным соединениям: полимераналогичные и макромолекулярные.

4.2.1. Полимераналогичные реакции

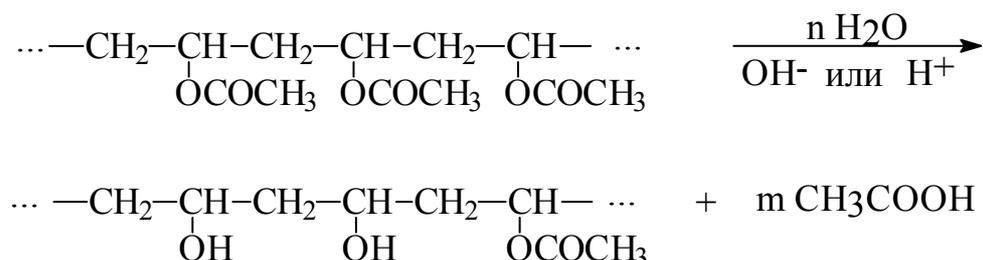
Сущность полимераналогичных реакций состоит в том, что в них принимают участие функциональные группы элементарных звеньев, тогда как характер основной цепи и степень полимеризации практически не изменяются.

К числу важнейших полимераналогичных реакций, имеющих важное теоретическое значение и практическое применение в текстильной и швейной технологии, можно отнести следующие:

1. Полимераналогичные превращения целлюлозы

Целлюлоза является основной составной частью природных и искусственных целлюлозных волокон. Ее химические свойства подробно описаны в методических разработках.

2. Гидролиз поливинилацетата с целью получения поливинилового спирта:



Реакция идет в присутствии щелочных или кислотных катализаторов. При этом следует иметь в виду, что полного замещения всех функциональных групп обычно не происходит и образовавшиеся полимераналоги, как правило, неоднородны по химическому составу.

4.2.2. Макромолекулярные реакции

В макромолекулярных реакциях макромолекула выступает как единое целое. Эти реакции сопровождаются изменением степени полимеризации, а иногда и изменением структуры основной цепи.

Макромолекулярные реакции подразделяются на реакции сшивания, деструкции и реакции концевых групп.

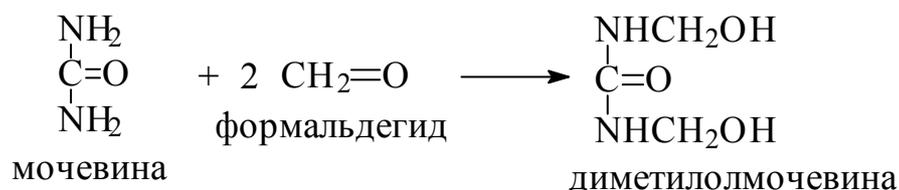
4.2.2.1. Реакции сшивания

Реакциями сшивания (структурирования) называют реакции образования поперечных связей между макромолекулами, которые приводят к получению полимеров сетчатой структуры. Эти реакции характеризуются возрастанием степени полимеризации.

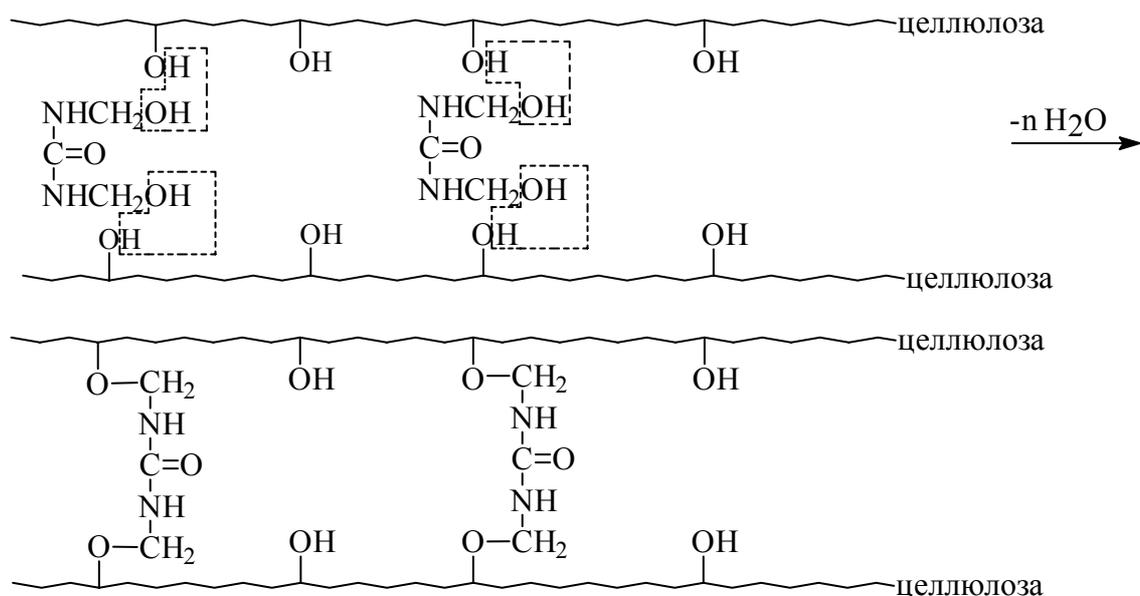
Взаимодействие макромолекул в реакциях сшивания может осуществляться за счет химического взаимодействия и за счет физических сил.

Образование химических поперечных связей между макромолекулами происходит посредством введения других веществ.

Примером может служить сшивка макромолекул целлюлозы при аппретировании тканей из целлюлозных волокон предконденсатами термореактивных смол. В качестве последних на практике используют низкомолекулярные продукты конденсации некоторых аминопроизводных с формальдегидом, например диметилолмочевину:

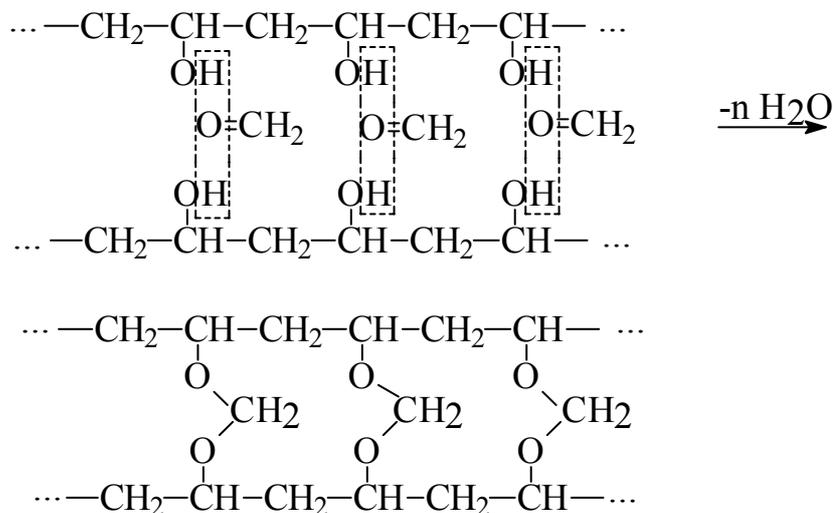


Проникая в поры волокна, молекулы диметилолмочевины за счет двух реакционноспособных метилольных групп могут взаимодействовать с гидроксилами соседних макромолекул целлюлозы, осуществляя их сшивку. При этом образуется полимер сетчатой структуры по схеме:



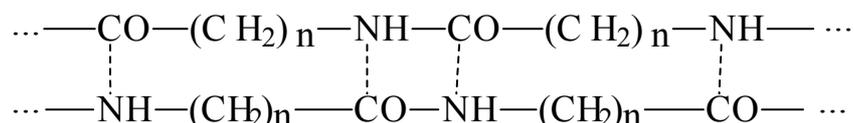
В результате приведенной реакции образуется полимер сетчатой структуры, не проявляющей гибкости. Это приводит к стабилизации структуры волокна. Процесс находит широкое применение в технологии отделки текстильных и швейных изделий. Благодаря сшивке макромолекулы целлюлозы изделиям сообщаются свойства малосминаемости, малоусадочности, придается устойчивая форма, не релаксирующаяся при стирках, сообщаются устойчивые к стиркам блеск, глянец, рельефность, выпуклость узоров.

Другим примером реакции сшивки (структурирования) может служить процесс гидрофобизации поливинилспиртовых волокон путем обработки их на стадии заключительной отделки формальдегидом. Волокно при этом становится нерастворимым в воде по причине протекания реакции сшивки по схеме:



Реакции химической сшивки протекают при высоких температурах в присутствии катализаторов.

Реакция физического сшивания осуществляется без помощи других соединений за счет термических, фотохимических, радиационных воздействий, приводящих к образованию дополнительных поперечных связей в результате интенсификации процессов межмолекулярного взаимодействия реакционных функциональных групп макромолекул полимера. Например, у полиамидов возможно образование водородных связей по механизму:



При синтезе полимеров процессы сшивания обычно нежелательны, т.к. это приводит к образованию нерастворимых сетчатых полимеров, которые трудно извлекать из реакционной смеси и перерабатывать. Поэтому эту операцию проводят после изготовления из полимера изделия.

4.2.2.2. Реакции деструкции

К реакциям деструкции относятся реакции, которые сопровождаются разрывом химических связей в основной цепи полимера, что приводит к снижению степени полимеризации и молекулярной массы полимера.

Деструкция может происходить под влиянием различных внешних факторов, которые в зависимости от их природы можно разделить на две группы: физические и химические.

К первой группе относятся:

- механическое раздробление;
- действие ультразвука;
- действие тепла (термическая деструкция);
- действие света (фотохимическая деструкция);
- действие электричества.

Ко второй группе относятся важнейшие химические превращения полимеров под действием:

- окислителей;
- воды, кислот и др. веществ, вызывающих гидролиз или омыление полимеров;
- остальных агентов.

Каждый из перечисленных видов деструкции имеет свои специфические особенности и проявляется на практике в процессах эксплуатации полимерных изделий.

Примером механической деструкции может служить снижение степени полимеризации целлюлозы при замораживании ее в воде.

Значительную деструкцию макромолекул в растворах полимеров вызывают ультракороткие звуковые волны. Под влиянием ультразвука молекулы растворителя приобретают высокую скорость, вследствие чего возникает трение между быстродвижущимися молекулами растворителя и макромолекулами полимера, энергия их взаимодействия превышает прочность связей $-C-C-$ и $-C-O-$. Поэтому происходит разрыв связей и, как следствие, деструкция полимера.

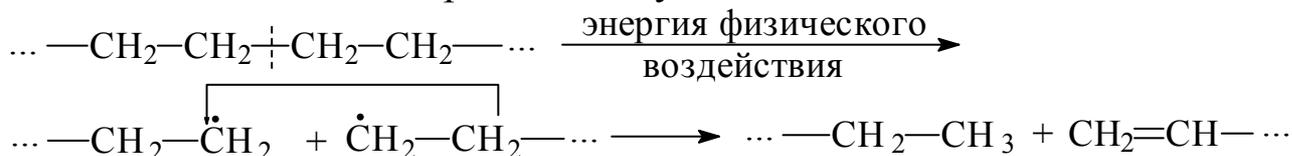
Практически все волокнообразующие полимеры и полимеры, используемые в качестве ТВВ, подвержены термической деструкции. При этом большое значение имеет природа полимера, способ его образования, молекулярная масса, время и температура термообработки, наличие катализатора. Это необходимо учитывать при тепловой обработке полимерных текстильных материалов.

При действии световой энергии на ВМС происходит более или менее глубокое изменение последних, степень которого находится в зависимости от интенсивности облучения, длины волны, строения полимера, его химической природы.

На практике фотохимическая деструкция текстильных материалов наблюдается при действии света, который интенсифицирует процесс окисления полимеров.

В последнее время широкое применение в текстильной и швейной технологии находят методы интенсификации технологических процессов, основанные на использовании электрических разрядов. При этом следует иметь в виду, что электрический ток может являться весьма эффективным деструктирующим агентом, вызывая разрыв цепей и их циклизацию.

Механизм всех видов физической деструкции – свободнорадикальный. Его можно выразить следующей схемой:



спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, которые взаимодействуют друг с другом с образованием различных продуктов.

Таким образом, окислительная деструкция – сложный химический процесс, который можно регулировать изменением температуры, воздействием света, присутствием катализатора. Установлено, что скорость окислительной деструкции полимеров значительно возрастает в присутствии веществ, распадающихся на свободные радикалы, а также ничтожных количеств металлов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях и ускоряющих образование радикалов (железо, медь, марганец).

С окислительной деструкцией волокнообразующих полимеров часто приходится сталкиваться при отделке текстильных материалов, поскольку окислители являются важнейшими реагентами химической технологии обработки тканей.

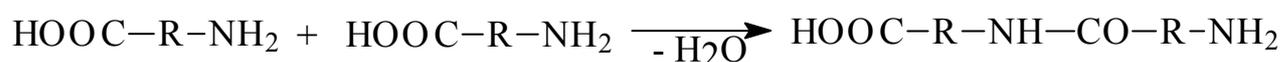
Примером этого процесса служит окисление целлюлозы, механизм которого приведен в литературе. Под влиянием окислителей происходит деструкция целлюлозы и превращение ее в так называемую «оксицеллюлозу».

Механизм окисления целлюлозы и степень ее деструкции зависят от многих факторов: природы окислителя, его концентрации, температуры, времени окисления, природы катализатора. Это распространяется и на другие полимеры. Установлено, что при воздействии окислителей различной химической природы на один и тот же полимер (например поливиниловый спирт, целлюлозу и др.) могут образовываться различные продукты окисления.

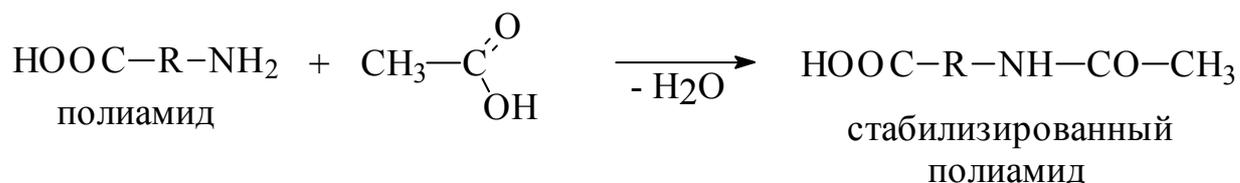
4.2.2.3. Реакции концевых функциональных групп

Концевые функциональные группы, т.е. функциональные группы, стоящие на концах макромолекул, часто способны вступать между собой в химическое взаимодействие. Эти химические реакции и называются реакциями концевых функциональных групп.

Некоторые реакции концевых функциональных групп протекают самопроизвольно и являются нежелательными. Поэтому возникает необходимость их предотвращения. К числу таких реакций относятся реакции концевых функциональных групп полиамидов, протекающие в соответствии со схемой:

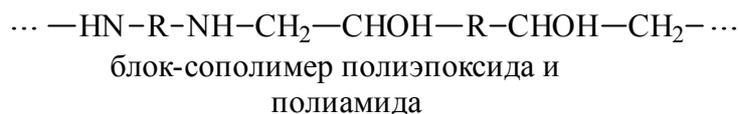
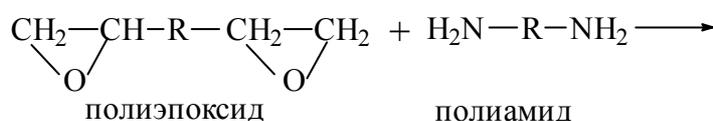


Эти реакции могут иметь место, например, при переработке полиамидов в волокно. Поскольку в результате реакции концевых функциональных групп молекулярная масса полимера резко возрастает, а волокна формируются из волокнообразующих полимеров с оптимальной молекулярной массой, при синтезе полиамидов в расплаве вводят стабилизатор одной или обеих концевых функциональных групп. В качестве стабилизатора часто используются карбоновые кислоты, например уксусная:

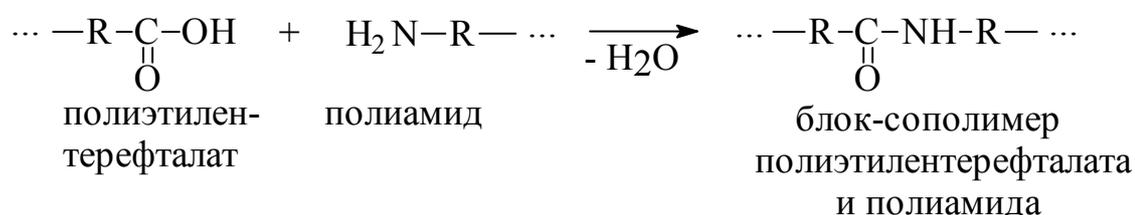


Вместе с тем существуют реакции концевых функциональных групп, имеющие практическое применение, в частности, взаимодействие концевых функциональных групп при перетирании на вальцах смеси полимеров или олигомеров, приводящее к образованию блок-сополимеров.

Так, например, протекает взаимодействие концевых групп полиэпоксисоединения (полиэпоксида) и полиамида:



Взаимодействие концевых групп полиэтилентерефталата и полиамида приводит к образованию блок-сополимера на их основе:



Реакции сшивания и реакции концевых функциональных групп объединяются понятием о межмакромолекулярных реакциях.

5. КЛЕИ (АДГЕЗИНЫ)

5.1. Понятие о клеях

Клеи – это вещества или смеси веществ, способные прочно соединять одинаковые или различные материалы. Основными компонентами клеев являются растворы и расплавы природных и синтетических высокомолекулярных соединений. Соответственно различают природные (натуральные) и синтетические клеи.

В настоящее время более распространено применение синтетических клеев. Это объясняется тем, что по прочности склеивания и универсальности применения синтетические клеи имеют большие преимущества перед природными (натуральными). Кроме того, они не подвержены гниению и устойчивы к свету.

Синтетические клеи применяются для склеивания пластмасс, тканей, стекла, металлов, сплавов, керамики, бумаги, древесины, кожи, резины и т.д. – практически любых материалов.

Хорошо известно, что для пластмасс лучшим клеем является раствор или расплав того же материала. Соединение термопластичных полимеров часто производят с помощью растворителей, хорошо размягчающих склеиваемые поверхности. Целлюлозные материалы хорошо склеиваются фенолформальдегидными, мочевиноформальдегидными и некоторыми другими смолами. Существует и много других известных эмпирических правил подбора клеев.

Если же рассматривать теоретические принципы подбора клеев, то они представляются достаточно сложными.

Наиболее общий теоретический принцип подбора заключается в том, что для склеивания полярных материалов следует использовать полярные клеи, а для склеивания неполярных материалов – неполярные клеи. Иначе говоря, чем ближе по полярности материал (субстрат) и клей (адгезив), тем прочнее склеивание (адгезия).

При выборе клеящего полимера учитывается его химическая природа, содержание и расположение функциональных групп, концентрация, молекулярно-массовое распределение; как правило, используют полимеры с узким молекулярно-массовым распределением, обеспечивающим получение клеев со стабильными свойствами. Что касается оптимального содержания функциональных групп, то для каждой полимерной системы оно различно и подбирается экспериментальным путем.

Основу клея часто составляет не один, а два и даже больше полимеров.

При создании синтетических клеев необходимо правильно выбрать не только клеящие полимеры, но и другие компоненты клеевых композиций, в число которых могут входить: отвердители, наполнители, стабилизаторы, пластификаторы, загустители, ПАВ, тиксотропные добавки и др.

Отвердители используются, как свидетельствует название, для получения отвержденного полимера. В некоторых случаях процесс отверждения протекает без введения в клеевую композицию отвердителя за счёт реакций функциональных групп полимера или межмолекулярного взаимодействия функциональных групп полимеров.

Однако для отверждения большинства клеев в их состав вводятся отвердители и катализаторы (или ускорители) отверждения.

Отверждение, осуществляемое при формовании клеевого соединения, происходит в результате реакций полимеризации или поликонденсации исходных мономеров или олигомеров.

Пластификаторы увеличивают гибкость макромолекул и подвижность надмолекулярных структур адгезива, улучшая тем самым качество клеевого слоя.

Загустители используются для регулирования вязкости клеев.

Стабилизаторы добавляются для повышения стойкости клеевого слоя к действию света, тепла и радиации, для предотвращения изменения свойств клеевого слоя в процессе эксплуатации.

ПАВ служат главным образом для придания клеям нужной текучести и смачивающей способности.

Наполнители вводятся для обеспечения необходимой вязкости, минимальной усадки клеевого слоя при отверждении, повышения термостойкости и т.д.

Тиксотропные добавки придают клеям тиксотропные свойства, т.е. способность удерживаться на поверхности, в том числе и вертикальной, не стекая с нее.

Растворители используются при изготовлении жидких клеев, если их компоненты не являются жидкими и легко совмещающимися.

5.2. Классификация и виды синтетических клеев

Синтетические клеи подразделяются на два основных класса: клеи на основе термореактивных смол (термореактивные клеи) и клеи на основе термопластичных смол (термопластичные клеи). Иногда особо в качестве третьего класса выделяются клеи на основе эластомеров (главным образом каучуков).

Термореактивные клеи содержат в качестве главных компонентов линейные или разветвленные полимеры, олигомеры или мономеры, способные под влиянием некоторых факторов (отвердители, повышенная температура и др.) превращаться в полимеры сетчатого строения с высокой клеящей способностью.

Наиболее широко для создания термореактивных клеев применяются эпоксидные олигомеры, фенолформальдегидные олигомеры, компоненты полиуретанов. Эпоксидные и полиуретановые клеи склеивают почти все материалы.

Термореактивные клеи бывают горячего и холодного отверждения. Клеи горячего отверждения отверждаются при повышенной температуре, холодного – как при обычной, так и при повышенной температуре.

Примером термореактивных клеев могут служить клеи БФ. Они включают фенолформальдегидную смолу (чаще резольного типа) и поливинилбутираль – поливиниловый спирт, обработанный масляным альдегидом (бутиралем). Наиболее известны клеи марок БФ-2, БФ-4 и БФ-6, отличающихся соотношением резола и поливинилбутираля.

Термопластичные клеи получают из термопластичных полимеров – поливинилацетата, полиэтилена, поливинилового спирта и т.д. К термопластичным клеям относятся также клеи-расплавы. Это термопласты, переходящие в вязкотекучее состояние при нагревании и вновь затвердевающие при охлаждении. Клеи-расплавы используются, в частности, при соединении деталей одежды из термопластичных полимеров путём сваривания.

Различают следующие виды клеев: жидкие клеи, твердые клеи, плёночные клеи, липкие ленты и клеевые нити (нитки).

Жидкие клеи чаще готовят из компонентов непосредственно перед применением как с использованием растворителя, так и без него, если в этом нет необходимости.

Твердые клеи многообразны: они могут быть порошкообразными, иметь форму брусков (прутков), таблеток, гранул. К числу твёрдых клеев относятся и клеи-расплавы.

Плёночные клеи получают чаще всего из расплавов. Они изготавливаются как на подложке, в качестве которой используются ткань, сетка, бумага, так и без нее.

Липкие ленты состоят из основы, являющейся плёночным материалом (полиэтилена, поливинилхлорида и др.), и липкого слоя.

Клеевые нити – это нити (нитки), полученные из полиэтилена, полиамидов и некоторых других термопластичных полимеров путем выдавливания их в виде расплавов через фильеру.

5.3. Стадии и теории склеивания

Различают три стадии склеивания: перевод адгезива в состояние, пригодное для нанесения на поверхность субстрата; подготовка поверхности субстрата к склеиванию; нанесение адгезива на подготовленную поверхность субстрата и оказание на систему субстрат-адгезив соответствующего воздействия (нагревание, давление и т.д.).

Единой теории, объединяющей процесс склеивания, не существует. Для объяснения механизма склеивания тех или иных материалов используются четыре основные теории: адсорбционная, электрическая, диффузионная и химическая.

Адсорбционная теория объясняет процесс склеивания миграцией частичек клея к поверхности субстрата, приближением полярных групп молекул адгезива к полярным участкам субстрата и последующим взаимодействием адгезива с субстратом за счёт межмолекулярных сил с образованием таких связей, как диполь-диполь, диполь-наведенный диполь, водородная связь и т.д.

Электрическая теория базируется на представлении об образовании двойного электрического слоя на поверхности «адгезива-субстрата» при тесном их контакте.

Диффузионная теория характеризует адгезию как результат диффузии макромолекул адгезива внутрь субстрата, а макромолекул субстрата – внутрь адгезива.

Химическая теория объясняет процесс склеивания образованием химических связей между макромолекулами субстрата и адгезива.

5.4. Клеевые материалы и сваривание в швейном производстве

В швейном производстве широко используются клеевые материалы. Применение клеевой и аппретированной прокладок придаёт воротникам, манжетам и другим деталям устойчивую форму и красивый внешний вид.

Прогрессивным направлением в развитии швейного производства является внедрение дублирования деталей верхней одежды (метод термофиксации). Детали дублируют прокладочными материалами с односторонним клеевым покрытием. Процесс дублирования деталей осуществляется путем влажно-тепловой обработки, в связи с чем он и получил название термофиксации.

Дублированием деталей достигается улучшение внешнего вида изделия и сохранение формы в процессе его эксплуатации.

В швейном производстве для обработки и соединения деталей одежды используются твердые клеи, плёночные клеи, липкие ленты и клеевые нитки.

Клеи, применяемые в производстве одежды, должны иметь высокую адгезию к тканям, значительную устойчивость к воде и химическим веществам, применяемым при чистке одежды, к температурам, при которых изделия находятся в носке, и к воздействию светопогоды.

Соединение деталей одежды из термопластичных материалов (плёночные материалы и материалы с плёночным покрытием) в швейном производстве предпочитают производить путем сваривания.

Метод сваривания термопластичных материалов основан на том, что при нагревании до определенной температуры они переходят в вязкотекучее состояние.

Соединение таких материалов в вязкотекучем состоянии при некотором давлении и последующем охлаждении приводит к образованию прочного сварного шва.

5.5. Использование клеевых материалов в швейном производстве

Клеевые методы соединения деталей одежды широко внедряются в практику швейного производства. Удельный вес изделий бы-

товой одежды, изготовленных с применением термоклеевых прокладочных материалов, составляет около 45%. Адгезионная (клеевая) технология разработана практически для всех видов одежды: пальто, костюмов, платьев, плащей, сорочек, жакетов и т.д. В последнее время методы клеевой технологии активно применяются при изготовлении швейных изделий одноразового пользования (детские пеленки и подгузники, подмышечники, защитная одежда одноразового пользования) взамен традиционных застежек и креплений. Клеевые крепления требуют меньших затрат, разъединение склеенных деталей в случае необходимости требует незначительных усилий и времени, а прочность достаточно высокая в течение всего времени эксплуатации.

Клеевая технология может применяться для:

- соединения деталей (приклеивание припуска на подгиб, склеивание полотен основного и утепляющего материалов, приклеивание кружев, прикрепление запасных съемных воротников и т. д.);
- придания изделиям новых улучшенных свойств (формоустойчивости, снижения растяжимости краев, срезов деталей, увеличения износостойкости, предохранения срезов от осыпания);
- художественного оформления швейных изделий (приклеивание аппликаций, эмблем, заранее приготовленных вышивок).

В швейной промышленности используют только синтетические клеи, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- должны обеспечивать необходимый уровень прочности в течение всего периода эксплуатации изделия;
- должны быть устойчивыми к процессам старения под действием внешних факторов;
- должны иметь оптимальную температуру стеклования и температуру текучести, выдерживать неоднократные влажно-тепловые воздействия;
- должны отвечать требованиям экологической безопасности одежды;
- должны сообщать клеевым соединениям необходимую гибкость и эластичность;
- должны иметь оптимальную вязкость, обеспечивающую хорошее склеивание, но не допускающую проникновения клея в лицевую сторону материала;
- должны быть бесцветными, не иметь запаха, не изменять цвета ткани;

– должны иметь низкую стоимость, не должны относиться к категории дефицитных товаров.

По химической природе полимерные клеи, используемые в швейной технологии, подразделяются на две группы: термопластичные (клеи-расплавы) и термореактивные (клеи-растворы).

Применение термопластичных клеев для соединения деталей одежды основано на способности полимера под действием высоких температур переходить из стеклообразного в вязкотекучее состояние и затвердевать при охлаждении. Механизм склеивания основан на взаимодействии расплава полимера с волокнами, образующими поверхностные слои ткани силами адгезии и водородными связями.

В настоящее время используют широкий ассортимент клеев-расплавов, выдерживающих стирку и химическую чистку. К ним относятся: клеи на основе полиэтиленов высокого и низкого давления, сополимеры этилена с винилацетатом, полиамиды, поливинилхлоридные клеи. Для дублирования термочувствительных тканей, используемых в производстве верхней одежды, применяют полиэфирные клеи, для упрочнения бортовых прокладок, закрепления эмблем и аппликаций – клеи на основе поливинилацетата. Полиакрилонитрильные термопластичные клеи способны противостоять действию погодных условий и повышенной температуре; прозрачность клеев делает возможным их применение для склеивания самых тонких тканей, а экологическая чистота открывает путь для производства безопасной и комфортной одежды. Кроме того, акриловые эмульсии применяют в качестве связующих при производстве нетканых прокладочных материалов.

В отличие от термопластичных клеев, которые приобретают жидкотекучее состояния при нагревании без участия растворителей и затвердевают при комнатной температуре, термореактивные клеи могут превращаться в полимеры с высокой клеящей способностью непосредственно на изделии под воздействием определенных факторов (отвердителей, высоких температур и др.). Среди термореактивных клеевых полимеров наиболее широкое применение получили эпоксидные и полиуретановые клеи, а также клеи на основе фенолформальдегидных и поликарбонидных (мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных) смол.

Клеи-расплавы применяют в виде растворов, эмульсий, аэрозолей, паст, клеи-растворы – в виде порошков, пленок, паутинки, сетки, нитей.

Выбор технологии применения клеев в швейном производстве основан на знании химической природы, физических и химических свойств полимеров. Перечисленные факторы оказывают влияние на адгезионную активность и прочность фиксации клеевой композиции на текстильном материале.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ
для студентов, обучающихся по
сокращенной образовательной программе (СОП)

ВАРИАНТ №1

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере природных целлюлозных волокон.
2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: хлопковое, вискозное и ацетатные волокна.
3. Приведите примеры органических, неорганических и элементоорганических ВМС. Охарактеризуйте область их применения в текстильной и швейной технологии.
4. Общие представления о реакции полимеризации.
5. Сущность реакции поликонденсации, ее отличие от реакции полимеризации.
6. Характеристика основных физико-механических свойств: механическая прочность, деформационные свойства.

ВАРИАНТ №2

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере кератина шерсти.
2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: хлопковое, шерстяное, полиакрилонитрильное (нитрон) волокна.
3. Приведите классификацию карбоцепных полимеров. Охарактеризуйте область их применения в текстильной и швейной технологии.
4. Ступенчатая полимеризация.
5. Механизм реакции поликонденсации.
6. Гибкость и конформации макромолекул.

ВАРИАНТ №3

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере фиброина шелка.
2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: медно-аммиачный шелк, шерсть, полиэфирное (лавсан) волокно.
3. Приведите классификацию гетероцепных полимеров. Охарактеризуйте область их применения в текстильной и швейной технологии.
4. Общие понятия цепной полимеризации.
5. Гомополиконденсация.
6. Физические состояния полимеров: агрегатные, фазовые, релаксационные.

ВАРИАНТ №4

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере вискозного волокна.
2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: льняное, хлопковое, полиакрилонитрильное (нитрон) волокна.
3. Приведите классификацию полимеров по форме макромолекул, примеры полимеров, различающихся по форме макромолекулярной цепи.
4. Механизм радикальной полимеризации.
5. Гетерополиконденсация.
6. Зависимость деформационных процессов от температуры.

ВАРИАНТ №5

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере ацетатного шелка.

2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: полиэфирное, вязкое, шелковое волокна.
3. Образование регулярных и нерегулярных ВМС. Синдиотактические, изотактические и атактические полимеры.
4. Механизм катионной полимеризации.
5. Линейная поликонденсация.
6. Влияние температуры на структуру и свойства термопластичных волокон.

ВАРИАНТ №6

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере полиэфирных волокон.
2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: хлопковое, полиэфирное, полиамидное (капрон) волокна.
3. Гомополимеры и сополимеры. Типы сополимеров.
4. Механизм анионной полимеризации.
5. Получение полимеров сетчатой структуры по реакции поликонденсации.
6. Зависимость физико-механических свойств полимеров от структуры макромолекул и молекулярной массы.

ВАРИАНТ №7

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере полиамидных волокон.
2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: полиуретановое, полиакрилонитрильное (нитрон), полиамидное волокна.
3. Термопластичные и терморезистивные полимеры. Применение.
4. Синтез блоксополимеров.
5. Применение реакции поликонденсации для получения волокнообразующих полимеров.

6. Примеры практического применения полимераналогичных реакций.

ВАРИАНТ №8

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере полиакрилонитрильных волокон.
2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: шерстяное, полиакрилонитрильное (нитрон), полиэфирное волокна.
3. Волокнообразующие полимеры (природные). Особенности структуры.
4. Синтез привитых сополимеров.
5. Получение и применение полиуретанов.
6. Макромолекулярные реакции сшивки. Примеры, практическое применение в текстильной и швейной технологии.

ВАРИАНТ №9

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере полиолефиновых волокон.
2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: льняное, вязкое, шерстяное волокна.
3. Искусственные волокнообразующие полимеры.
4. Технические способы проведения полимеризации.
5. Мочевиноформальдегидные смолы. Синтез, практическое использование.
6. Макромолекулярные реакции деструкции.

ВАРИАНТ №10

1. Особенности химического строения полимеров. Понятия: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер. Рассмотреть на примере поливинилспиртовых волокон.

2. Признаки, положенные в основу классификации полимеров. По каким признакам они различаются и какие признаки у них общие: полиакрилонитрильное (нитрон), полиэфирные, полиамидные волокна.
3. Синтетические волокнообразующие полимеры.
4. Синтез статических сополимеров.
5. Технические способы проведения реакции поликонденсации.
6. Реакции концевых функциональных групп.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ №1

для студентов, обучающихся по
основной образовательной программе (ООП)

ВАРИАНТ № 1

1. Структура цепей макромолекул. Регулярное и нерегулярное строение макромолекул. Стереорегулярные полимеры. Влияние регулярности строения макромолекул на свойства полимеров.
2. Растворы полимеров. Особенности растворения полимеров по сравнению с низкомолекулярными соединениями. Особенности свойств растворов полимеров. Применение растворов полимеров.
3. Гибкость макромолекул. Факторы, определяющие гибкость макромолекул. Сегмент. Зависимость гибкости макромолекул от химического строения. Конформации макромолекул. Влияние гибкости макромолекул на свойства полимеров.
4. Полиэтилен. Полипропилен. Получение, свойства, применение.

ВАРИАНТ № 2

1. Полимеризация. Требования к мономерам. Ступенчатая полимеризация.
2. Химические превращения полимеров. Виды. Полимераналогичные превращения. Значение.
3. Надмолекулярные структуры полимеров.
4. Полиамды. Получение, свойства, применение.

ВАРИАНТ № 3

1. Механизм радикальной инициированной полимеризации.

2. Макромолекулярные превращения полимеров. Виды. Реакции за счет концевых групп.
3. Агрегатные и фазовые состояния полимеров.
4. Поливинилхлорид. Получение, свойства, применение.

ВАРИАНТ № 4

1. Механизм катионной полимеризации.
2. Макромолекулярные превращения полимеров. Виды. Реакции сшивания.
3. Физические состояния аморфных полимеров.
4. Полиэтилентерефталат. Получение, свойства, применение.

ВАРИАНТ № 5

1. Механизм анионной полимеризации.
2. Растворы полимеров. Факторы, влияющие на растворимость полимеров.
3. Зависимость деформации кристаллических полимеров от нагрузки. Образование шейки. Гистерезис. Релаксационные процессы. Рекристаллизация.
4. Поливиниловый спирт. Получение, свойства, применение.

ВАРИАНТ № 6

1. Поликонденсация. Требования к мономерам. Виды. Гомополиконденсация.
2. Реакции деструкции. Виды. Химическая деструкция. Значение.
3. Зависимость деформации аморфных полимеров от температуры.
4. Полиуретаны. Получение, свойства, применение.

ВАРИАНТ № 7

1. Сополимеры, блоксополимеры, привитые сополимеры.
2. Физическая деструкция полимеров. Виды. Значение.
3. Влияние степени полимеризации на механические свойства полимеров. Термомеханическая кривая для ряда полимергомологов.
4. Полиметилметакрилат. Полистирол. Получение, свойства, применение.

ВАРИАНТ № 8

1. Поликонденсация. Гетерополиконденсация.
2. Макромолекулярные превращения полимеров. Виды. Реакции де-струкции. Механизм. Значение.
3. Факторы, влияющие на физико-механические свойства полиме-ров. Зависимость деформации от температуры у низкомолекуляр-ных аморфных соединений и аморфных полимеров.
4. Полиакрилонитрил. Сополимеры акрилонитрила. Получение. Свойства, применение.

ВАРИАНТ № 9

1. Цепная полимеризация. Виды. Механизм цепной инициированной полимеризации полиметилакрилата.
2. Пластификация полимеров. Значение. Требования к пластифика-торам. Влияние пластификатора на температуру стеклования и температуру текучести полимеров.
3. Применение синтетических полимеров в качестве клеев в швей-ной промышленности.
4. Глифталевая смола. Получение, свойства, применение.

ВАРИАНТ № 10

1. Классификация полимеров по форме макромолекул, составу ос-новной цепи и отношению к нагреванию.
2. Влажно-тепловая обработка швейных изделий. Значение темпера-туры и воды.
3. Физические состояния аморфных полимеров. Значение темпера-туры стеклования для каучуков и пластмасс.
4. Фенолформальдегидные смолы. Получение, свойства и примене-ние.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ №2
для студентов, обучающихся по
основной образовательной программе (ООП)

- Вариант 1. Полиамидные волокна.
- Вариант 2. Гидратцеллюлозные волокна.
- Вариант 3. Ацетатные волокна.
- Вариант 4. Полиакрилонитрильные волокна.
- Вариант 5. Полиэфирные волокна.
- Вариант 6. Полиэтиленовые и полипропиленовые волокна.
- Вариант 7. Поливинилспиртовые волокна.
- Вариант 8. Полиуретановые волокна.
- Вариант 9. Модифицированные полиакрилонитрильные волокна.
- Вариант 10. Фторсодержащие и хлорсодержащие волокна.

План ответа на вопрос

1. Выбор и подготовка исходного волокнообразующего полимера:
 - А) схема синтеза (химическая реакция);
 - Б) требования к исходному волокнообразующему полимеру.
2. Приготовление прядильных растворов или расплавов.
3. Способы формования химического волокна ("сухой" или "мокрый"; однованный или двухванный).
4. Отделка сформованного химического волокна.
5. Заключительные операции.
6. Физико-механические и химические свойства волокна, его применение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Волокнообразующие полимеры и их подготовка под колорирование. Методические указания /Сост. Л.А. Гарцева, Н.А. Капустин, Е.А. Трупигов.– Иваново: ИвТИ, 1990.
2. Гарцева Л.А. Органическая химия в текстильном производстве: Учебное пособие. – Иваново: ИГТА, 1998.
3. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. –М.: Высшая школа, 1983.
4. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. –М.: Химия, 1976.
5. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи: создание и применение. –М.: Химия, 1983.
6. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: Учебник для химико-технологических специальностей вузов. –М.: Высшая школа, 1988.
7. Михайлов Н.В. Основы физики и химии полимеров / Н.В. Михайлов, В.А. Шершнева, Т.А. Шарай, В.Н. Кулезнев, И.М. Заграевская. –М.: Высшая школа, 1977.
8. Роговин З.А. Химические волокна. –М.: Химия, 1974. – Т.1, 2.
9. Стрелихеев А.А., Деревницкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1976.
10. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968.
11. Савостицкий А.В. Технология швейных изделий/ А.В. Савостицкий, Е.Х. Меликов, И.А. Куликова. – М.: Легкая индустрия, 1971.
12. Тризно М.С., Москалев Е.В. Клеи и склеивание. – Л.: Химия, 1980.
13. Труханова А.Т. Основы технологии швейного производства. – М.: Высшая школа, 1978.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| Введение | 3 |
| 1. Общие понятия о высокополимерных соединениях (полимерах)... | 3 |
| 2. Классификация полимеров..... | 5 |
| 2.1. Классификация по происхождению..... | 5 |
| 2.2. Классификация по составу цепи..... | 5 |
| 2.3. Классификация по форме макромолекул..... | 10 |
| 2.4. Классификация по поведению при нагревании..... | 11 |
| 2.5. Классификация по структуре цепей и пространственному строению..... | 12 |
| 2.6. Классификация по характеру элементарных звеньев..... | 14 |
| 3. Методы получения высокомолекулярных соединений..... | 15 |
| 3.1. Общие представления о реакции полимеризации..... | 16 |
| 3.2. Поликонденсация..... | 29 |
| 4. Свойства высокомолекулярных соединений..... | 35 |
| 4.1. Физико-механические свойства полимеров..... | 35 |
| 4.2. Химические свойства полимеров..... | 43 |
| 5. Клеи (адгезины)..... | 51 |
| 5.1. Понятие о клеях..... | 51 |
| 5.2. Классификация и виды синтетических клеев..... | 53 |
| 5.3. Стадии и теории склеивания..... | 54 |
| 5.4. Клеевые материалы и сваривание в швейном производстве..... | 55 |
| 5.5. Использование клеевых материалов в швейном производстве... | 55 |
| Контрольное задание для студентов, обучающихся по сокращенной образовательной программе СОП)..... | 59 |
| Контрольное задание №1 для студентов, обучающихся по основной образовательной программе (ООП)..... | 63 |
| Контрольное задание №2 для студентов, обучающихся по основной образовательной программе (ООП)..... | 66 |
| Библиографический список..... | 67 |