

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОЖИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
СОЕДИНЕНИЯ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ

Р. Г. ГРИГОРЯН

Научно-производственное объединение ММП Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 X 1978

Разработан метод синтеза привитых полимеров кожи на окислительно-восстановительной системе, в которой аминные группы, содержащиеся в составе кожи, играют роль восстановителя, а окислителем служит соединение пятивалентного ванадия.

Исследовано влияние различных факторов на скорость привитой полимеризации и состав привитого полимера кожи с полиакрилонитрилом и поливинилацетатом.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Одним из основных методов модификации свойств кожи является получение привитых сополимеров [1]. В используемых окислительно-восстановительных системах восстановителем являются соли  $\text{Cr}^{3+}$ , а окислителями— $\text{H}_2\text{O}_2$  или кислород воздуха.

Для получения привитых полимеров, исключая образование гомополимера по реакции радикальной полимеризации, необходимо осуществление иницирования полимеризации мономера только макрорадикалами полимера, а обрыва цепи—взаимодействием растущего макрорадикала с ионами окислителя. Следовательно, обрыв растущей привитой цепи должен проходить без образования низкомолекулярного радикала, способного иницировать гомополимеризацию мономера. Это требование осуществимо при наличии в системе соединения пятивалентного ванадия и восстановителя системы—аминных групп, содержащихся в коже (в конце макромолекулы коллагена).

Для проведения привитой полимеризации были использованы полуфабрикат кожи после хромовой обработки и мономеры—свежеперегнаные акрилонитрил (АН) и винилацетат (ВА).

Для приготовления раствора ванадиевой кислоты сначала наливают необходимое количество концентрированной фосфорной или серной кислоты, затем воду (в соотношении 1:2) и ванадиевую кислоту. Состав смешивается с подогревом до полного растворения ванадиевой кислоты.

С целью повторного использования оставшегося состава после реакции привитой полимеризации следует в полимеризационную емкость вводить  $\text{KMnO}_4$  в количестве, эквивалентном расходу  $\text{HVO}_3$ , затем добавить необходимое количество мономера и новой порции кожи.

Для исследования условий синтеза привитых полимеров кожи с использованием ванадиевой кислоты изучали влияние времени на образование привитых полиакрилонитрила (ПАН) и поливинилацетата (ПВА).

Как видно из приведенных данных (рис.1), скорость реакции привитой полимеризации с течением времени уменьшается, что объясняется уменьшением концентрации окислителя.

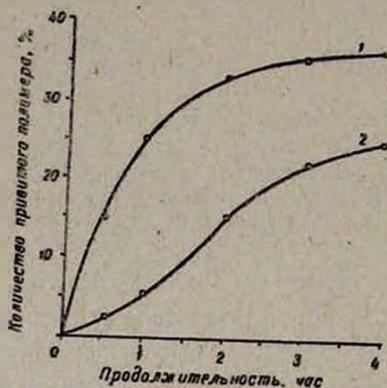


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на количество привитого полимера: 1 — ПАН, 2 — ПВА.  $[HVO_3]=0,005$ ,  $[H_3PO_4]=0,4$ ,  $[AN]=1,9$  моль/л; температура  $40^\circ$ .

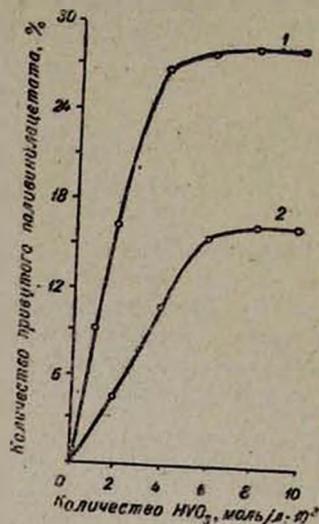


Рис. 2. Влияние количества  $HVO_3$  на образование привитого полимера; 1 — ПАН, 2 — ПВА.  $[HVO_3]=0,005$ ,  $[VA]=1,16$ ,  $[AN]=1,9$  моль/л; модуль = 50; продолжительность 2 часа; температура  $40^\circ$ .

При изучении влияния концентрации ванадиевой кислоты на образование привитого ПАН выяснилось, что при прочих равных условиях при избытке окислителя количество привитого ПАН не увеличивается (рис. 2).

По-видимому, этот факт объясняется тем, что при увеличении концентрации окислителя одновременно увеличивается количество активных центров. Однако при избытке кислоты увеличения привитых ПАН и ПВА не наблюдается, т. к. в единицу времени увеличивается как количество активных центров в макромолекуле, так и скорость обрыва цепи взаимодействием растущей макромолекулы с ионами окислителя.

Как известно, полуфабрикатная кожа набухает с дальнейшим разложением под действием щелочи или кислоты. Поэтому исследовали влияние водного раствора  $H_2SO_4$  на степень набухания кожи в зависимости от продолжительности и температуры (табл. ).

В равных условиях первоначальная скорость прививки ПАН при использовании  $H_2SO_4$  значительно больше, чем  $H_3PO_4$ .

По-видимому, это связано с разностью потенциала окислительно-восстановительной пары  $V^{5+}/V^{4+}$ , который возрастает с увеличением концентрации водородных ионов [2].

Таблица

Кинетика набухания полуфабрикатной кожи в растворе  $H_2SO_4$ 

| Концентрация<br>$H_2SO_4$<br>0,4 моль/л | Продолжительность, мин |     |     |     |     |     | Температура, °C |
|---|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|
|   | 15                     | 30  | 45  | 60  | 90  | 120 |                 |
| Степень набухания, %                    | 227                    | 250 | 270 | 290 | 320 | 340 | 20              |
|   | 230                    | 260 | 280 | 285 | 283 | 280 | 30              |
|   | 230                    | 245 | 240 | 235 | 230 | 220 | 40              |

Данные о влиянии температуры на скорость привитой полимеризации представлены на рис. 3, из которого следует, что достаточное количество привитого ПАН образуется при 40—60°. Дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному увеличению привитого полимера.

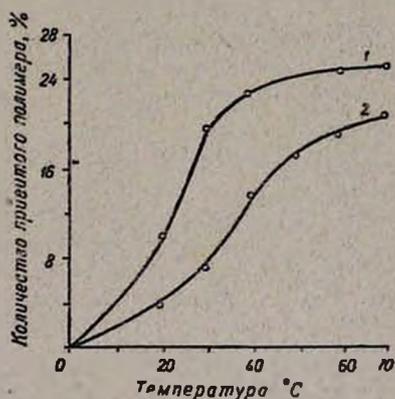


Рис. 3. Влияние температуры на образование привитого полимера: 1 — ПАН, 2 — ПВА.  $[HVO_3] = 0,005$ ,  $[H_2SO_4] = 0,4$ ,  $[АН] = 1,9$ ,  $[ВА] = 1,16$  моль/л; модуль = 50; продолжительность 2 часа.

Исследования показали, что во всех случаях привитой полимеризации скорость прививки АН значительно больше, чем ВА, что объясняется высокой скоростью привитой полимеризации АН по сравнению с ВА.

### ՀԻՆԳԱՐԺԵՔ ՎԱՆԱԳԻՌՈՒՄԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ ԿԱՇՎԻ ԿԱՐՎԱՍ ՊՈԼԻՄԵՐԻՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ռ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Մշակված է կաշվի կարված պոլիմերների ստացման եղանակ, օգտագործելով օքսիդա-վերականգնման սիստեմ, որտեղ ամին խմբերը, որոնք գտնվում են կաշվի բաղադրության մեջ, կատարում են վերականգնիչի դեր, իսկ օքսիդիչ՝ հինգարժեք վանադիումի միացությունները:

Հետազոտված է տարբեր պայմանների ազդեցությունը պոլիակրիլոնիտրիլի և պոլիվինիլացետատի ստացման արագության և նրանց բաղադրության վրա:

## GRAFT POLYMERIZATION OF LEATHER USING COMPOUNDS OF PENTAVALENT VANADIUM

R. G. GRIGORIAN

A method of preparation of graft polymers of leather has been developed using a redox system where the amine groups present in the leather composition act as reducing agents, while as oxidants serve various compounds of pentavalent vanadium. The influence of various factors on the polymerization rate and on the structure of the leather graft polymer containing polyacrylonitrile and polyvinylacetate has been studied.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. G. Григорян, А. А. Степанян, Арм. хим. ж., 28, 576 (1975).
2. В. С. Сырокомский, Ю. В. Клименко, Ванадиометрия, Металлургиздат, 1960, стр. 6.