

հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ պոլիպրոպարգիլանիլինի, ինչպես նաև պոլիդիպրոպարգիլանիլինի, փոքր քանակները (2 կշ%) արգելակում են պոլիքլորոպրենում ընթացող օքսիդացման պրոցեսները և որոշ չափով բարձրացնում են պոլիքլորոպրենի թերմոկայունությունը:

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF POLYCONJUGATED SYSTEMS ON THE THERMOSTABILITY OF POLYCHLOROPRENE

V. H. KHARATIAN, S. B. GUEVORKIAN and V. B. GAVALIAN

The influence of polypropargylaniline on the thermal properties of polychloroprene has been investigated using various methods (TGA in air and in a stream of nitrogen, infrared spectroscopy, vacuum-manometric and pH-metric methods).

It has been shown that minute amounts of polypropargylaniline, as well as polydipropargylaniline (2% by weight), inhibit oxidation processes taking place in polychloroprene and increase to some extent the thermostability of polychloroprene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, ВМС, 13А, 276 (1971).
2. В. В. Копылова, И. Д. Байкина, А. Н. Праведников, Кауч. и рез., № 5, 27 (1977).
3. С. Т. Барсамян, С. А. Казарян, ДАН Арм.ССР, 61, 238 (1975).
4. И. П. Черенюк, в сб. «Хим. и технол. полим», Красноярск, 1972, стр. 87.
5. Р. А. Петросян, К. А. Ордуханян, Р. В. Багдасарян, ВМС, 17А, 1931 (1975).
6. D. L. Gardner, J. C. McNeill, Furor. Polym. J., 7, 569 (1971).
7. Л. Г. Мелконян, С. С. Авакян, С. Ш. Яврян, Арм. хим. ж., 27, 455 (1974).
8. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
9. Г. В. Амбарцумян, Канд. дисс., ИОХ АН Арм.ССР, Ереван, 1978, стр. 99.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 377—380 (1984 г.)

УДК 678.029.5 : 675

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КОЖИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ (V)

Р. Г. ГРИГОРЯН

Специальное проектно-конструкторское бюро Министерства легкой промышленности Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XI 1983

Получены привитые сополимеры кожи с применением соединения пентавалентного ванадия, полуфабрикатной кожи после хромового дубления и акрилонитрила в виде водной эмульсии. Изучено влияние концентрации ванадиевой кислоты, температуры и продолжительности реакции на молекулярную массу и число привитых цепей.

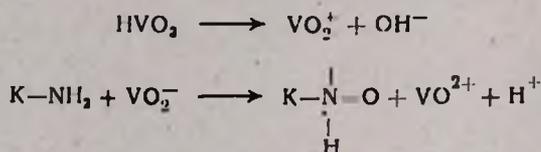
Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Одним из основных способов модифицирования кожи является привитая сополимеризация с использованием различных окислительно-вос-

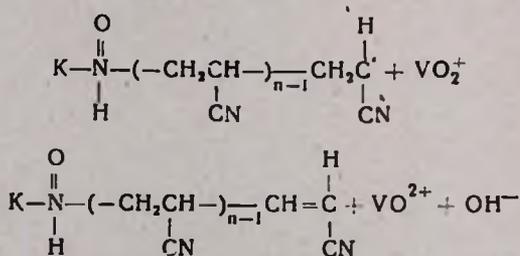
становительных систем, при которой ионы металлов переменной валентности связываются с молекулами природного полимера, а окислитель находится в водной эмульсии мономеров. Однако в этом случае привитая сополимеризация сопровождается гомополимеризацией. Ранее нами показано, что привитый сополимер кожи без гомополимера можно получить, используя окислительно-восстановительную систему, в которой восстановителем является сам природный полимер—кожа, а окислителем—ванадиевая кислота [1].

Настоящая статья посвящена изучению влияния различных факторов на молекулярную массу и число привитых цепей полиакрилонитрила (ПАН) при использовании окислителя—ванадиевой кислоты и исходного материала—голье после хромовой обработки.

Синтез привитого сополимера целлюлозы без образования гомополимера удается осуществить введением NH_2 группы в структуру целлюлозы с применением в качестве окислителя HVO_3 [2]. Благодаря наличию NH_2 -групп в структуре кожи (К) при применении ванадиевой кислоты радикалы генерируются на коже по следующей схеме:



$\text{K}-\underset{\text{H}}{\overset{|}{\text{N}}}=\text{O}$ — инициирует привитую полимеризацию, а обрыв цепи происходит взаимодействием растущего макрорадикала с ионами окислителя:



Как видно из данных табл. 1, молекулярная масса привитого ПАН увеличивается с увеличением продолжительности реакции, что обусловлено уменьшением скорости обрыва растущей цепи из-за падения концентрации окислителя.

С повышением температуры увеличивается количество прививаемого ПАН, уменьшается молекулярная масса и увеличивается количество привитых цепей. Этот факт можно объяснить возрастанием как скорости инициирования, увеличивающим количество привитых цепей, так и скорости обрыва, понижающим молекулярную массу привитых цепей.

Как видно из данных табл. 2, количество ПАН, привитого к коже, практически не зависит от концентрации окислителя в интервале $6 \cdot 10^{-3} + 14 \cdot 10^{-3}$ моль/л. По-видимому, в данном концентрационном

интервале увеличение концентрации окислителя в растворе одновременно приводит к увеличению как количества активных центров, т. е. скорости инициирования, так и скорости обрыва, поскольку обрыв цепи осуществляется при взаимодействии растущего микрорадикала с ионами окислителя.

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности на количество привитого ПАН, средневязкостную молекулярную массу и число привитых цепей*

Температура, °С	Время, мин	Количество привитого ПАН, % от веса кожи	Молекулярная масса привитого ПАН, $M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	Число привитых цепей на 1000 элем. звеньев
30	60	20	203	0,98
40	60	23	182	1,26
50	60	24	160	1,50
60	60	25	100	2,50
60	30	15	160	0,94
60	60	25	180	1,39
60	90	32	185	1,73
60	120	35	205	1,72

* Условия реакции: $[АН] = 1,9$ моль/л; $ЖК = 2$, $[HVO_3] = 0,005$.

В пользу указанного механизма привитой полимеризации говорит также наличие в ИК спектрах привитой кожи полосы при 1550 см^{-1} , подтверждающее образование нитрогруппы за счет превращения аминных групп коллагена.

Таблица 2

Влияние $[HVO_3]$ на средневязкостную молекулярную массу привитого ПАН*

$[HVO_3]$ моль/л $\cdot 10^3$	Количество привитого ПАН, % от массы кожи	Мол. масса ПАН, $M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	Число привитых цепей на 1000 элем. звеньев
6	24,2	310	0,80
8	25,1	238	1,05
10	24,8	178	1,39
12	24,2	168	1,44
14	24,6	129	1,9

* Условия реакции: $[АН] = 1,9$ моль/л, $ЖК = 2$, температура 40° , продолжительность 1 ч.

Экспериментальная часть

Кожу использовали после дубления. Ванадиевую кислоту—реактивную, марки «ч.» использовали в виде $0,0911 \text{ M}$ раствора в $0,822 \text{ M}$ фос-

форной кислоте. Для приготовления раствора ванадиевой кислоты около 10 г ее заливали 10 мл воды и 25 мл конц. фосфорной кислоты и нагревали почти до полного растворения. После охлаждения в раствор добавляли воду и фильтровали.

Раствор ванадиевой кислоты в серной кислоте готовили аналогично. Концентрацию ванадиевой кислоты в растворе определяли титрованием раствором двухвалентного железа (индикатор—фонилантраниловая кислота, переход окраски от вишнево-синей до зеленой).

Молекулярную массу привитого ПАН определяли разделением привитого полимера от коллагена и растворением в диметилформамиде. Растворение коллагена проводили следующим способом: обрабатывали его 10% раствором NaOH в присутствии солей NaCl или Na₂SO₄ в течение 2 суток при 20°, ЖК=10 (жидкости в 10 раз больше веса сухого коллагена). После этого сливали раствор, голье (коллаген) нейтрализовали растворами борной или уксусной кислоты и выдерживали в кислой среде с pH не выше 2,5, при температуре до 20°, ЖК=50 в течение 48 ч. Привитый полимер отделяли от раствора, промывали до нейтральной реакции и сушили [3].

ՎԱՇՎԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱՍԾ ՀԱՄԱՊՈՒՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ
(V) ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

Ռ. Գ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ

Ստացված են կաշվի պատվաստված համապոլիմերներ ակրիլոնիտրիլի հետ վանադիումի (V) միացությունների օգտագործմամբ: Ուսումնասիրված է վանադիական թթվի կոնցենտրացիայի, ջերմաստիճանի և ռեակցիայի տևողության ազդեցությունը պատվաստված շղթաների թվի և մոլեկուլային մասսայի վրա:

SYNTHESIS OF CROSSLINKED POLYMERS OF LEATHER
USING VANADIUM (V) COMPOUNDS

R. G. GRIGORIAN

Crosslinked polymers of leather have been obtained using pentavalent vanadium compounds, intermediate leather, after chromium tanning and acrylonitrile in the form of aqueous emulsion. The influence of vanadium acid concentration, temperature and the reaction time upon the molecular mass and number of crosslinked chains has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 239 (1979).
2. Р. М. Лившиц, Р. Марупов, Р. Г. Жбанков, Э. А. Роговин, в сб. «Целлюлоза и ее производные», Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 65.
3. Авт. свид. СССР № 162280, Бюлл. изобр. № 9 (1964).