

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КОЖИ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫМ. ПРЕВРАЩЕНИЕМ В ПРИВИТЫХ ЦЕПЯХ

Р. Г. ГРИГОРЯН

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

Поступило 23 XI 1983

Модифицирован привитый сополимер кожи и поливинилацетата или сополимера хлоропрена (ХП) и винилацетата (ВА) одновременным гидролизом и ацеталированием ВА звеньев в присутствии альдегида. Исследовано влияние различных факторов на кинетику ацеталирования.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

Химическое модифицирование кожи с целью повышения ее качества в настоящее время является актуальной задачей, которую можно решить не только путем привитой сополимеризации [1—3], но и полимераналогичными превращениями.

Настоящая статья посвящена изучению закономерностей полимераналогичных превращений на примере ацеталирования привитых сополимеров кожи и поливинилацетата, кожи и сополимера винилацетата с хлоропреном или дихлорбутадиеном (ДХБ).

Гидролиз ВА звеньев проводили в присутствии альдегида. При этом процессы гидролиза и ацеталирования протекают почти одновременно, поскольку эти процессы катализируются одним и теми же соединениями (H_2SO_4 , HCl и др.). Скорость ацеталирования поливинилового спирта (ПВС) значительно превышает скорость гидролиза поливинилацетата (ПВА), и в процессе реакции не происходит накопления гидроксильных групп [4].

Ацеталирование осуществляли в воде в присутствии минимального количества минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl) при 60° и молярном отношении альдегид: ВА = 1 : 2.

Скорость ацеталирования значительно зависит от концентрации катализатора и молекулярной массы альдегида. Так, увеличение количества катализатора от 0,5 до 5% (от веса реакционной смеси) приводит к 4-кратному увеличению скорости ацеталирования (рис. 1). В дальнейшем применяли растворы, содержащие 3% кислоты (H_2SO_4 или HCl), поскольку при такой концентрации скорость реакции достаточно велика и в то же время деструкции основной цепи привитого сополимера не наблюдается.

С увеличением молекулярного веса альдегида скорость ацеталирования уменьшается (рис. 2).

Скорость ацеталирования значительно замедляется, если в привитой цепи вместо ПВА имеется сополимер с диенами, при этом строение диена не имеет значения. Так, образцы, содержащие в привитой цепи, кроме звеньев ВА, 15% ХП или ДХБ, ацеталируются с одинаковой скоростью,

Таким образом, для введения новых функциональных групп в состав кожи с привитой сополимеризацией успешно могут конкурировать полимераналогичные превращения. В отдельных же случаях, когда соответствующий мономер труднодоступен или неизвестен (например, виниловый спирт), полимераналогичные превращения являются единственным путем химического модифицирования.

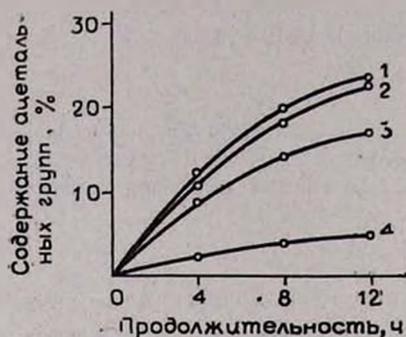


Рис. 1. Влияние концентрации катализатора (H_2SO_4) на кинетику ацеталирования привитого сополимера кожи и ПВА. 1—5, 2—3, 3—2, 4—0,5% (% от массы реакционной смеси). Условия реакции (на рис. 1 и 2); ЖК=2, температура 60° , содержание ПВА в привитом сополимере 48%, молярное отношение формальдегид : ПВА = 1 : 2.

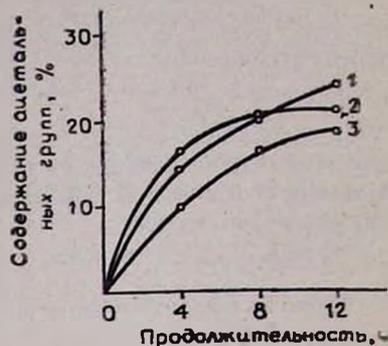


Рис. 2. Влияние природы альдегида на кинетику ацеталирования привитого сополимера кожи и ПВА. 1—формальдегид, 2—этилальдегид, 3—бутиральдегид. H_2SO_4 —3%.

По предварительным данным, ацеталирование привитого сополимера кожи и ПВА приводит к значительному увеличению физико-химических показателей кожи.

Экспериментальная часть

Для получения привитого сополимера кожи и ацеталей поливинилового спирта сначала получают привитый сополимер кожи и поливинилацетата по работе [3]. После этого образец (сополимер кожи и ПВА) с заранее определенным количеством привитого поливинилацетата помещается в барабан или заменяющую его лабораторную установку. В барабан добавляется необходимое количество альдегида в молярном отношении к ВА = 1 : 2 при жидкостном коэффициенте ЖК = 2 (количество воды берется в 2 раза больше количества привитой кожи). Реакцию проводят при 60° 8 ч, берется 3% H_2SO_4 от общего раствора. После закрутки барабан постоянно вращается. После завершения процесса жидкость выливается, образец промывается до нейтральной реакции, затем сушится при 60° до постоянного веса. Количество ацетальных групп определяют разложением поливинилацетата серной кислотой с последующим определением отогнанного с паром альдегида при помощи солянокислого гидроксилamina, а хлористого водорода—титрованием щелочью [5].

ԿԱՇՎԻ ՎԵՐԱՓՈԽՈՒՄԸ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՇՂԹԱՆԵՐՈՒՄ
ՊՈՒՄԵՐԱՆԱԼՈԳԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՄԱՄԸ

Ռ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Կաշվի և պոլիվինիլացետատի պատվաստված համապոլիմերը վերափոխված է վինիլացետատային օղակների միաժամանակյա հիդրոլիզմամբ և ացետացմամբ ալդեհիդների ներկայությամբ: Ուսումնասիրված է տարբեր գործոնների ազդեցությունը ացետացման կինետիկայի վրա:

MODIFICATION OF LEATHER BY POLYMER-LIKE
TRANSFORMATIONS IN CROSSLINKED CHAINS

R. G. GRIGORIAN

Crosslinked copolymers of leather and polyvinylacetate or copolymers of chloroprene and vinylacetate have been modified by simultaneous hydrolysis and acetylation of vinylacetate links in the presence of aldehyde. The influence of various factors upon the acetylation kinetics has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Григорян, Авт. свид. СССР № 499298, Бюлл. изобр. № 2 (1976).
2. Р. Г. Григорян, А. А. Степанян, Арм. хим. ж., 28, 576 (1975).
3. Р. Г. Григорян, Промышл. Армении, 5, 42 (1981).
4. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960, т. 1, стр. 334.
5. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 133.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 383—385 (1984 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

РЕАКЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
С ДИФТОРХЛОРБРОММЕТАНОМ

Т. Г. МКРЯН, С. А. ЧОБАНЯН и Э. Н. САРКИСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1983

Хладон CF_2BrCl является одним из перспективных ингибиторов процессов горения, в которых эффект ингибирования сводится к быстрой реакции с ведущими цепь активными центрами, приводящей к образованию пассивных радикалов. Учитывая ту важную роль, которую играют