

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gerbaux, Bull. Soc. Chim. Belges, 65, 270, 1956; 66, 382, 1957.
2. M. Hunt, S. Newman, H. Scheraga, P. Flory, J. Phys. Chem., 60, 1278, 1956.
3. M. Kurata, W. Stockmayer, Fortsch. Hochpolymeren Forsch., 3, 196, 1963; W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
4. Н. П. Закурдаева, Диссертация, 1966.

УДК 66.095.26 : 678.74-13 : 675.83

## ПРИВИВКА ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ К КЕРАТИНУ ШЕРСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ

*С. Ф. Садова, А. А. Конкин*

В последнее время для модификации природных и синтетических полимеров большое распространение получил метод синтеза привитых сополимеров на их основе. Шерстяное волокно обладает комплексом ценных свойств, но и ему присущ ряд недостатков, среди которых следует отметить низкую устойчивость к действию химических сред, особенно щелочной, к воздействию моли и т. д. Уменьшение свойств прививки и усадки при стирке приобретает особое значение для шерстяных трикотажных изделий и плательных тканей. Одним из возможных путей устранения ряда недостатков может явиться синтез привитых сополимеров на основе шерсти. Получение привитых сополимеров шерсти осуществляется обычными методами привитой сополимеризации [1—5]. Особое внимание со стороны исследователей привлекает синтез привитых сополимеров с использованием окислительно-восстановительных систем.

Шерсть обладает рядом функциональных групп с восстановительными свойствами и в присутствии окислителей дает эффективные окислительно-восстановительные системы, позволяющие осуществить привитую сополимеризацию. Лившицем и Роговиным [6] было предложено применение соединений пятивалентного ванадия, как окислителя для синтеза привитых полимеров целлюлозы после введения в нее амино- или альдегидных групп. Нами была установлена возможность использования  $V^{5+}$  как окислителя для синтеза привитых сополимеров шерсти.

Целью данной работы является изучение закономерностей синтеза привитых сополимеров шерсти с полиакрилонитрилом (ПАН), полиметилметакрилатом (ПММА), полиакриловой кислотой (ПАК) и исследование влияния условий проведения реакции на коэффициент полимеризации ( $\bar{P}$ ) привитой цепи.

В качестве исходного материала использовали тонкую мериносовую шерсть в виде топса. Навеску шерсти погружали в подкисленный водный раствор мономера, содержащий небольшое количество ванадиевой кислоты ( $HVO_3$ ). Мономеры (ММА, АН и АК) перед использованием очищали от ингибитора и перегоняли под вакуумом.

На рис. 1 представлены результаты, показывающие влияние продолжительности процесса на количество прививаемого полимера. Из рисунка видно, что реакция привитой полимеризации протекает с большой скоростью (особенно для метилметакрилата (ММА)) и уже через 1 час конверсия мономера составляет для MMA 82%, акрилонитрила (АН) 13,3% и акриловой кислоты (АК) 11,2%. Прививка АН и АК при привесе до 25—30% протекает с постоянной скоростью. Уменьшение скорости реакции в случае MMA на более поздних ее стадиях объясняется высокой конверсией мономера (80—82%). Гомополимер в образцах, содержащих менее 40% (для ПАК менее 10%) привитого компонента, не был обнаружен. На основании приведенных данных можно заключить, что MMA в данном процессе намного активнее АН и АК. Определение влияния различных факторов на  $\bar{P}$  боковых цепей проводили на примере сополимера шерсти с ПММА. Для определения  $\bar{P}$  необходимо разрушить шерсть в условиях, исключающих деструкцию привитых цепей. Известно, что в щелочной среде шерсть легко гидролизуется до растворимых в воде продуктов распада. Для раз-

рушения белковой части сополимеры обрабатывали кипящей 3%-ной щелочью в течение 8—10 час. Однако даже при такой длительной щелочной обработке не удавалось получить ПММА, свободный от продуктов деструкции шерсти (содержание азота в ПММА составляло 0,5—0,9%, серы — 0,3—0,7%). Установлено, что щелочная обработка, в принятых нами усло-

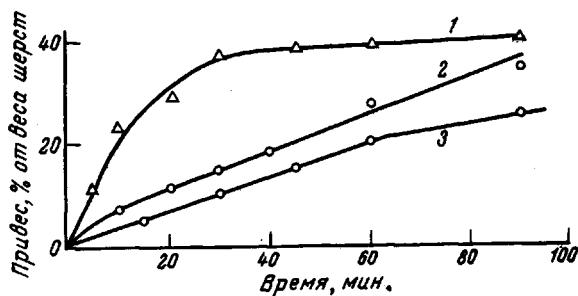


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на количество привитого полимера:

1 — прививка MMA, 2 — прививка АК, 3 — прививка АН.  
Условия реакции: 50°, модуль 50, начальная [АН] = 0,586 моль/л, [MMA] = 0,1 моль/л, [АК] = 0,675 моль/л,  $[H_2SO_4]$  при прививке MMA — 0,2 моль/л, при прививке АН и АК — 1,0 моль/л,  $[HVO_3]$  = 0,006 моль/л

виях, не вызывает изменения молекулярного веса и элементарного состава ПММА. Растворение привитого ПММА в ацетоне проводили в течение длительного времени (40—50 час. при 45°). Молекулярный вес определяли вискозиметрически при 25°. Расчет вели по формуле:  $[\eta] = 7,5 \cdot 10^{-5} M^{0,7}$ .

С увеличением продолжительности реакции привитой полимеризации  $\bar{P}$  привитого ПММА не изменяется при небольшой конверсии мономера и начинает понижаться лишь при значительных конверсиях (>60%). Так, через 10 мин. после начала реакции  $\bar{P}$  ПММА составлял 3090 (конверсия MMA — 48,2%), через 30 мин. — 2900 (конверсия MMA 63%), а через 60 мин. — 2290 (конверсия MMA 83,2%).

Таблица 1

**Влияние концентрации  $HVO_3$  на  $\bar{P}$  привитого ПММА и количество привитых ПАН, ПММА и ПАК**  
(Условия реакции см. рис. 1; продолжительность реакции 1 час, температура реакции с АК 60°)

$[HVO_3] \cdot 10^3$ , моль/л	Привес ПАК, % от веса шерсти	Привес ПАН, % от веса шерсти	Прививка MMA	
			привес ПММА, % от веса шерсти	ПАН, % и $\bar{P}$ привитого ПММА
1	10,1	—	39,0	5900
2	23,5	17,4	40,6	3400
4	37,3	30,5	39,8	2680
5	44,0	—	39,3	2490
6	—	35,0	41,6	2290
8	—	36,9	41,4	1885
10	—	38,1	39,5	—

В табл. 1 представлены данные, характеризующие влияние количества окислителя в системе на реакцию привитой сополимеризации и  $\bar{P}$  привитого ПММА. Увеличение концентрации  $HVO_3$  в системе значительно влияет на количество привитого полимера, приводя к возрастанию ско-

ности реакции прививки и уменьшению  $\bar{P}$  привитого ПММА. Это объясняется увеличением количества активных центров в системе и участием окислителя в процессах обрыва цепи.

На реакцию привитой сополимеризации большое влияние оказывает кислотность среды (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние концентрации  $H_2SO_4$  на количество привитого полимера и  $\bar{P}$  ПММА**  
(Условия реакции см. табл. 1)

$[H_2SO_4]$ , моль/л	Прививка АН; привес ПАК, % от веса шерсти	Прививка АН; привес ПАН, % от веса шерсти	Прививка ММА	
			привес ПММА, % от веса шерсти	$\bar{P}$ привитого ПММА
0,025	—	—	19,6	2260
0,05	7,0	—	32,5	2140
0,1	12,1	—	38,8	2820
0,2	17,0	10,0	41,4	2290
0,4	22,2	26,0	40,8	—
0,6	—	28,7	41,0	—
0,8	—	31,0	41,0	2200
1,0	—	34,8	—	—

С ростом концентрации  $H_2SO_4$  в системе увеличивается скорость процесса привитой сополимеризации и количество привитого сополимера, а  $\bar{P}$  привитого ПММА изменяется незначительно. При больших степенях конверсии MMA (80%) дальнейшее увеличение концентрации  $H_2SO_4$  не влияет на скорость реакции. Вероятно, рост количества привитого полимера с возрастанием концентрации  $H_2SO_4$  объясняется изменением окисительно-восстановительного потенциала пары  $V^{5+} / V^{4+}$  и увеличением ко-

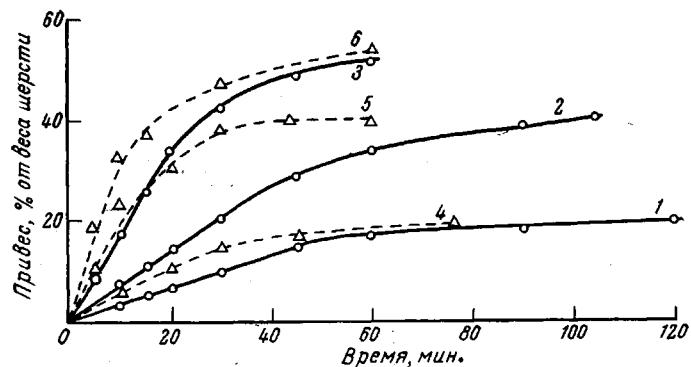


Рис. 2. Влияние концентрации мономера в системе на количество привитого полимера:

1, 2, 3 — прививка АН, начальная [АН] (моль/л): 1 — 0,377; 2 — 0,566; 3 — 0,943; 4, 5, 6 — прививка ММА; начальная [ММА] (моль/л): 4 — 0,05, 5 — 0,1, 6 — 0,15. Условия реакции см. рис. 1, температура реакции прививки АН 60°

личества активных центров в системе. Повышение концентрации мономера приводит к увеличению начальной скорости реакции, количества привитого полимера (рис. 2) и росту молекулярного веса привитого ПММА. Так, при прочих равных условиях  $\bar{P}$  привитого ПММА, полученного из 0,5%-ного раствора мономера, составлял 1430, из 1%-ного раствора — 2290, а из 1,5%-ного раствора — около 3000.

Результаты исследования влияния температуры на количества прививаемых ПАН и ПММА представлены на рис. 3. Повышение температуры реакции приводит к возрастанию начальной скорости процесса и увеличению количества привитых полимеров. Вместе с тем наблюдается понижение  $\bar{P}$  привитых цепей ПММА: при  $20^\circ$   $\bar{P}$  составлял 3600, при  $30^\circ$  — 2800, при  $40^\circ$  — 2500, при  $50^\circ$  — 2290, а при  $60^\circ$  — 1800. Возрастание привеса и понижение  $\bar{P}$  привитых цепей свидетельствует о том, что с повы-

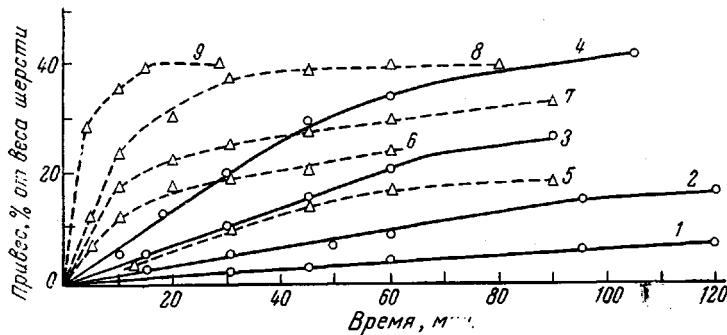


Рис. 3. Влияние температуры реакции на количество привитого полимера:

1, 2, 3, 4 — прививка АН; температура ( $^\circ\text{C}$ ): 1 — 30, 2 — 40, 3 — 50, 4 — 60; 5, 6, 7, 8, 9 — прививка ММА, температура ( $^\circ\text{C}$ ): 5 — 20, 6 — 30, 7 — 40, 8 — 50, 9 — 60. Условия реакции см. рис. 1.

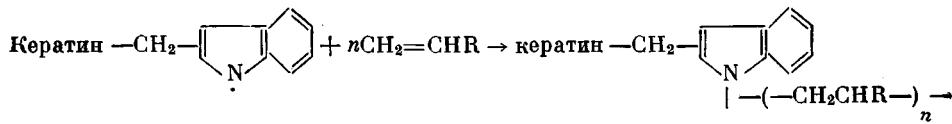
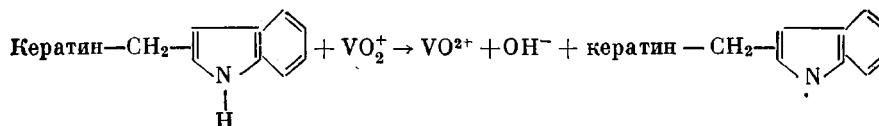
шением температуры реакции увеличивается число привитых цепей, но изменяется их длина.

На основании экспериментальных данных (рис. 2 и 3) была рассчитана эффективная энергия активации реакции привитой сополимеризации ( $E_{\text{акт}}$ ) с использованием  $\text{HVO}_3$  как окислителя.  $E_{\text{акт}}$  для реакции привитой сополимеризации ПАН составляет  $\sim 16$  ккал/моль.

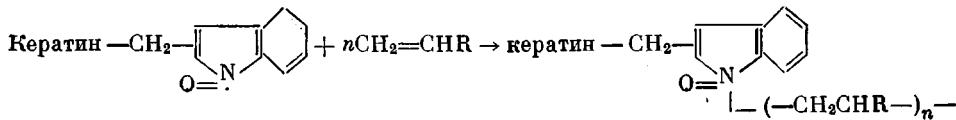
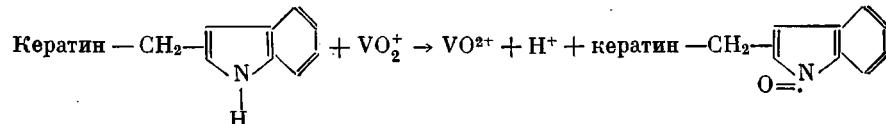
Для выяснения механизма реакции прививки нами была предпринята попытка осуществить синтез полимера (ПАН и ПММА) на системах, содержащих модельные соединения — аминокислоты и  $\text{HVO}_3$ . С этой целью был выбран ряд аминокислот, входящих в состав кератина шерсти и содержащих различные функциональные группы: *L*-цистеин, *L*-цистин, **D,L**-триптофан, глицин, *L*-тироzin, *L*-гистидин· $\text{HCl}$ , **D,L**- $\alpha$ -аланин, **D,L**-серин, *L*-глутаминовая кислота, **D,L**-метионин, *L*-аргинин· $\text{HCl}$ , **D,L**- $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланин, *L*-пролин· $\text{HCl}$  и дипептид глицил-глицин.

Однако ни одна из перечисленных аминокислот, кроме цистеина и триптофана, не вызывала в присутствии  $\text{V}^{3+}$  полимеризацию мономеров даже при увеличении продолжительности процесса до 20 час. (условия реакции см. рис. 1). Образование полимера на системе цистеин —  $\text{HVO}_3$  происходит значительно быстрее, чем на системе триптофан —  $\text{HVO}_3$ . Так, при прочих равных условиях, конверсия MMA на системе цистеин —  $\text{HVO}_3$  составляет  $\sim 100\%$ , а при использовании системы триптофан —  $\text{HVO}_3$  только  $\sim 13\%$ .  $\bar{P}$  ПММА, полученного на системе триптофан —  $\text{HVO}_3$  (аминокислоту брали в количестве, эквивалентном ее содержанию в шерсти), составлял 1400.

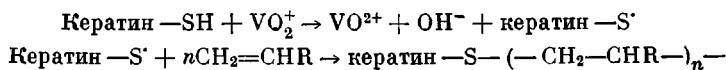
На основании вышеизложенного можно предположить, что в реакции привитой сополимеризации винильных мономеров к кератину шерсти с использованием  $\text{HVO}_3$  как окислителя участвуют SH-группы цистеина и NH-группы индола в триптофане. Ниже приводится возможный механизм реакции прививки виниловых соединений к кератину шерсти.



или:



и



### Выводы

- Исследованы условия синтеза привитых сополимеров шерсти и полиметилметакрилата (ПММА), полиакрилонитрила (ПАН) и полиакриловой кислоты (ПАК) с использованием соединений  $\text{V}^{5+}$ .
- Определены молекулярные веса привитых цепей ПММА.
- Выяснено влияние ряда факторов (концентрация окислителя, мономера, времени, температуры) на количество прививаемых компонентов ПММА, ПАН, ПАК и коэффициент полимеризации привитого ПММА.
- На основании изучения полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила в присутствии различных аминокислот и  $\text{HVO}_3$  установлено, что в реакции привитой сополимеризации участвуют SH-группы цистеина и индольные NH-группы триптофана.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
10 VIII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

- M. Lipson, J. B. Speakman, J. Soc. Dyers Col., 65, 390, 1949.
- G. W. Madaras, J. B. Speakman, J. Soc. Dyers Col., 70, 112, 1954.
- W. L. Wasley, R. E. Whitfield, L. A. Miller, Wool. Sci. Rev., 1964, N 26, 1.
- M. Burke, P. Kenny, C. H. Nicholls, J. Text. Inst., 53, 370, 1962.
- Б. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Высокомолек. соед., 4, 1631, 1962.
- Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 4, 784, 1962.