

УДК 541.64

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ФИБРОИНА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

*Набиев Н.Д., асс., Каримов С.Х., ст. преп., Абдувохидов Д.А., н.с.,
Рафигов А.С., проф.*

*Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
г. Ташкент, Республика Узбекистан*

Ключевые слова: фиброин, привитая сополимеризация, мономер.

Реферат: Осуществлена привитая сополимеризация фиброина натурального шелка с функционально-активными виниловыми и акриловыми мономерами, инициированной взаимодействием персульфата калия с фиброином. По значениям концентраций мономеров, инициатора и параметров прививки (степень прививки, эффективность прививки) рассчитаны средняя степень полимеризации и молекулярная масса привитых цепей. Исследовано влияние различных факторов на молекулярные характеристики привитых сополимеров. В гетерогенном процессе с увеличением концентрации инициатора наблюдается некоторое увеличение эффективности прививки, существенно возрастает общая степень превращения и степень прививки, при этом существенно уменьшается степень полимеризации и молекулярная масса привитых цепей. С увеличением же концентрации мономеров незначительно возрастает общая степень превращения, незначительно уменьшается эффективность прививки, существенно увеличивается степень прививки, степень полимеризации и молекулярная масса привитых цепей. Общая степень превращения зависит в основном от концентрации инициатора, а не мономера. При одинаковой концентрации инициатора количество активных центров инициирования привитой сополимеризации не изменяется и с увеличением концентрации мономеров возрастает число молекул, присоединяющихся каждому активному центру. Естественно это приводит к пропорциональному увеличению степени полимеризации и молекулярной массы привитых цепей.

Среди различных способов сополимеризации особое значение имеет привитая сополимеризация, как метод модификации свойств природных волокон и синтеза композиционных высокомолекулярных веществ и материалов [1,2]. Как показали предыдущие исследования, фиброин натурального шелка участвует в реакциях привитой сополимеризации с функционально-активными мономерами. Инициирование процесса осуществляется в результате взаимодействия функциональных групп фиброина с персульфатом калия (ПК) с образованием свободных радикалов [3,4]. Определены основные кинетические, термодинамические параметры и механизм привитой сополимеризации фиброина натурального шелка с акриловыми и виниловыми мономерами.

Трудно точно охарактеризовать структуру привитых сополимеров, определить длину привитых цепей и их полидисперсности. Для внесения ясности в этом вопросе нами исследованы молекулярные характеристики синтезированных сополимеров с использованием экспериментальных данных и основных параметров прививки. Реакции прививки и образующиеся в результате их привитые сополимеры описываются следующими параметрами: степень превращения, степень прививки, эффективность прививки [5].

Параметры прививки к натуральному шелку синтетических полимеров зависят от природы и концентрации прививаемого мономера и инициатора, от способа проведения процесса, и в меньшей степени от температуры. Исследована привитая сополимеризация акриловой кислоты (АК), метилметакрилата (ММА), N-винилпирролидона (ВП), N-винилсукцинимид (ВСИ), акрилонитрила (АН) и акриламида (АА) на поверхности волокон фиброина натурального шелка. Эффективность прививки выше в тех системах, в которых осуществляется предварительное нанесение инициатора, привитая сополимеризация проводится в среде растворителя, не растворяющего инициатор [6]. В случае использования ПК в качестве инициатора наблюдается относительно высокая степень прививки, тогда как при использовании динитрилового эфира азоизомасляной кислоты (ДАК) степень и эффективность прививки имеют низкое значение (табл. 1).

Таблица 1 – Зависимость параметров прививки к фиброину натурального шелка от природы мономера и инициатора.
t=60°C, время – 4 часа

Мономер, 50% от массы шелка	Инициатор, 2% от массы мономера	Степень пре- вращения, %	Степень привив- ки, %	Эффективность при- вивки, %
АК	ПК	93,8	21,5	45,8
	ДАК	95,0	3,8	8,0
ММА	ПК	90,2	18,3	40,6
	ДАК	94,7	4,1	8,7
ВП	ПК	91,4	25,2	55,1
	ДАК	89,0	5,6	12,6
ВСИ	ПК	96,1	27,9	58,1
	ДАК	93,3	6,3	13,5
АН	ПК	85,5	15,4	37,6
	ДАК	88,7	2,5	6,1
АА	ПК	93,4	29,2	62,5
	ДАК	92,9	6,8	14,6

Как видно из данных таблицы 1, общая степень превращения всех мономеров довольно высокая, но степень и эффективность прививки значительно отличается с изменением природы инициатора. Видимо, в случае ПК происходит адсорбция и химическое взаимодействие между инициатором и макромолекулой фиброина натурального шелка. Высокая доля активных центров на фиброине приводит к высокому значению степени прививки. В случае ДАК имеет место лишь предварительная физическая адсорбция инициатора на поверхности натурального шелка. Активные центры, образованные из адсорбированного инициатора, тоже иницируют полимеризацию, но значительная часть синтетического полимера десорбируется в среде растворителей, отсюда низкие значения степени и эффективности прививки. Для определения влияния количеств мономеров и инициатора на молекулярные характеристики привитых сополимеров проведены серия опытов при переменной концентрации одного из компонентов и постоянной концентрации другого.

Таблица 2 – Зависимость степени и эффективности прививки мономеров к фиброину и средней молекулярной массы привитых цепей от концентрации ПК. $t=60^{\circ}\text{C}$, время – 4 часа

Мономер и его концентрация, моль/л	Концентрация ПК, моль/л 10^2	Степень превращения, %	Степень прививки, %	Эффективность прививки, %	Средняя степень полимеризации	Средняя ММ привитых цепей
АК, 1,39	0,37	40,2	12,2	30,3	75	5400
	0,74	69,9	26,3	37,6	65	4700
	1,11	95,1	42,9	45,1	60	4300
ММА, 1,0	0,37	52,8	11,3	21,4	71	7100
	0,74	77,4	19,6	25,3	52	5200
	1,11	91,5	28,2	30,8	42	4200
ВСИ, 0,8	0,37	45,6	15,4	33,7	49	6100
	0,74	72,1	29,2	40,6	39	4900
	1,11	96,5	47,8	49,5	35	4300

Для всех мономеров с увеличением концентрации инициатора наблюдается увеличение степени и эффективности прививки. Причем, градиент увеличения степени прививки намного больше, чем градиент эффективности прививки. С увеличением концентрации инициатора закономерно уменьшается степень полимеризации и соответственно молекулярная масса привитых цепей синтетического полимера.

Таблица 3 – Зависимость степени и эффективности прививки мономеров к фиброину и средней молекулярной массы привитых цепей от концентрации мономеров. $[\text{ПК}]=0,74 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t=60^{\circ}\text{C}$, время – 4 часа

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Степень превращения, %	Степень прививки, %	Эффективность прививки, %	Средняя степень полимеризации	Средняя ММ привитых цепей
АК	0,69	64,6	13,9	43,0	30	2200
	1,39	69,9	26,3	37,6	65	4700
	2,08	71,3	34,5	32,3	100	7200
ММА	0,5	66,8	10,7	32,0	23	2300
	1,0	77,4	19,6	25,3	52	5200
	1,5	79,6	25,3	21,9	80	8000
ВСИ	0,4	73,2	16,4	44,8	20	2500
	0,8	72,1	29,2	40,6	39	4900
	1,2	78,4	41,6	35,4	63	7900

По данным таблицы 3 изменение концентрации мономеров существенно влияет на молекулярную массу привитых цепей. При этом с увеличением концентрации всех исследованных мономеров степень прививки увеличивается почти пропорционально, эффективность прививки также увеличивается, но с меньшим градиентом. Пропорциональность зависимости увеличения степени полимеризации и молекулярной массы привитых цепей с увеличением концентрации мономеров также соблюдается с некоторыми отклонениями.

Список использованных источников

1. Hong Kyung Hwa, Liu Ning, Sun Gang // Eur. Polymer. J. 2009. №8. P.2443-2449.
2. Eromosele C.O., Afolabi Q.O., Eromosele I.C. // Appl. Polymer Sci. 2008. № 5. P. 2796-2801.
3. Каримов С.Х., Набиев Н.Д., Рафиков А.С. // Узб. хим. журн. 2015, №2. С. 23-26.
4. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Абдурахманов У.Н., Гарибян И.И., Рафиков А.С. Привитая сополимеризация натурального шелка с акриловыми мономерами. Материалы докладов международной научно-технической конференции. // ВГТУ. 26-27 ноября 2014. С. 61-63.
5. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / Пер. с англ. Я.С. Выгодского, под ред. В.В. Коршака. М.: Мир, 1983, ч.1. С. 22.
6. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990. 184 с.