

化 学 纤 维 变 性 的 研 究

II. 聚乙烯醇纖維上不伴生均聚物的接枝共聚法*

武荣瑞 張 苓 高緒珊

(北京化学纤维工学院)

用接枝共聚法使纤维变性的一个重要问题是要使在接聚反应中不伴生均聚物。

关于不伴生或少伴生均聚物的游离基型接枝共聚法文献上已有不少记载^[1-11]。用重氮盐法^[1]进行烯类单体的接聚,可使反应中不伴生均聚物。利用铈盐-聚乙烯醇的氧化还原系统进行接聚,可大量减少均聚物的生成^[2,3]。Роговин 和 Лившиц 曾倡议用 V^{+5} ^[4], Mn^{+3} ^[5] 与纤维素或其衍生物组成氧化还原系统的不伴生均聚物之接聚法。在氧化^[6-8]或辐射^[9]后生成过氧化氢基团的高聚物上接聚时,如加入等当量于过氧化氢基团的二价铁离子,则可能阻止均聚物的大量生成。不久前发现,在用熔融法所制得含有抗氧剂的聚乙烯或聚丙烯纤维上,直接进行烯类单体的接聚时,反应中伴生极少量的均聚物^[10]。

Bridgeford^[11] 曾提出纤维素中酸性基团可以束缚氧化还原系统 $H_2O_2-Fe^{++}$ 中之阳离子 Fe^{++} , 有可能使接枝共聚物生成于离子交换容积较大的区域内,并且,均聚物的生成量很少。我们认为这种方法有很大的实用价值,然而,这种方法到目前为止,并未被用于聚乙烯醇纤维。

因此,本文研究的目的是:在聚乙烯醇大分子中引入少量羧基,以探求在聚乙烯醇纤维上不伴生均聚物的接聚法。

实验结果与讨论

于聚乙烯醇大分子中引入羧基

本工作采用了将碱处理的聚乙烯醇纤维与氯代醋酸钠相互作用而引入羧基的方法。飞田^[12]曾于聚乙烯醇高聚物上,在聚乙烯醇:NaOH:氯代醋酸钠为1:10:10(克分子比)的高碱浓度下,72小时引入不超过10%的羧基。现在,我们寻求在低碱浓度和短时间内引入一定量羧基的方法,采用的是热处理后的聚乙烯醇纤维,反应必在多相进行,为了提高纤维的反应能力,我们采取了用水预先膨化纤维和醚化反应时给予振荡的措施。为了缩短反应时间,除了采用二步法,即碱处理后倾去碱液再行醚化的方法,还采用了一步法,即碱处理同时醚化的方法。实验结果见表1和图1。

由表1可以看出,在反应时间相同的情况下,随着碱浓度的增加,羧基引入量随之增加。由图1可以看出,在碱浓度相同的情况下,随着时间的延长,羧基引入量也随之增加。由于在碱处理后,醚化前倾去碱液,使醚化时氯代醋酸钠水解的可能性相应降低,因此用

* 1964年11月7日收到。

表 1 聚乙烯醇大分子中羧基的引入(二步法¹⁾)*

编 号			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
聚乙烯醇:NaOH: 氯代醋酸钠,克分子			1:20:20	1:10:10	1:5:5	1:2:2	1:2:1	1:1:1	1:15:15	1:10:10	1:5:5	1:2:2	1:1:1
时间,小时			72 (24 小时 碱处理, 48 小时醚化)	同左	同左	同左	同左	同左	5 (1 小时碱 处理, 4 小时 醚化)	同左	同左	同左	同左
温度,℃			62 ²⁾	27	27	27	27	27	51 ²⁾	27	27	27	27
二 步 法	羧基 量 %	电导滴定	9.98	9.20	8.80	8.20	7.83	7.42	6.89	6.48	5.17	4.76	4.23
		酸碱滴定	10.09	9.42	8.60	8.28	7.89	7.46	7.01	6.54	5.25	4.84	4.27
	引羧基后纤 维情况		大大发黄	发黄	发黄	稍黄	稍黄	原色	发黄	稍黄	微黄	原色	原色

- 1) 经碱处理后,将碱倾出,再加氯代醋酸钠。不可直接加氯代醋酸钠,会将纤维烧化。
- 2) 由于碱液浓度过高,放热升温。
- * 本文中除另外注明者外,羧基量均系克分子百分数,均聚量均系重量百分数,都对原始纤维而言。

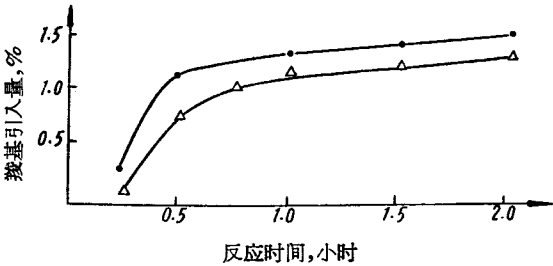


图 1 反应时间对羧基引入量的影响†
△一步法 ●二步法

† 碱处理与醚化温度 27℃, 用二步法时, 时间为碱处理及醚化时间的总和

反应时间	碱处理	醚 化
2 小时	1 小时	1 小时
1.5 小时	0.5 小时	1 小时
1 小时	0.5 小时	0.5 小时
0.75 小时	0.25 小时	0.5 小时
0.5 小时	15 分	15 分
15 分	5 分	10 分

二步法比碱处理同时醚化的一步法效果为好(见图 1)。

由表 1 看出,碱浓度大,反应时间长,纤维变黄受到损伤,这是因为碱处理过程是一个放热反应,大分子遭受到了剧烈的氧化裂解作用。

聚乙烯醇纤维中引入羧基后,水溶性应该增加,在本工作中定性的测定了含羧基的纤维的耐热水性见表 2¹⁾。

由表 2 看出,随着羧基量的增加,纤维的耐热水性也有所降低,但当在纤维中含有少

1) 利用试管内盛三蒸蒸馏水,在热水浴中,每 3 分钟上升 1℃,观察纤维耐热水性的变化。

表 2 引入羧基后纤维耐热水性的变化

聚乙烯醇: NaOH: 羧代醋酸钠, 克分子	原始样品	1:2:2	1:1:1	1:15:15	1:10:10	1:5:5	1:2:2	1:2:2	1:2:2
引入羧基反应时间, 小时	0	72	72	5	5	5	2	1.5	0.5
羧基引入量, %	0	8.24	7.44	6.90	6.51	5.20	4.80	1.60	1.2
开始溶解, °C	80	76.5	76.9	75.8	76.5	77	81	78.5	79
溶解, °C	85	82	82.6	80	81.5	83	85.3	85	84.5

量羧基时(小于3%),耐热水性基本上没有变化。

接枝共聚

首先,我们按照与 Bridgeford^[11] 完全相同的条件,在含有羧基的纤维上进行接聚,即将纤维在硫酸亚铁铵水溶液中浸过、洗净、压干后,放在有过氧化氢和丙烯腈的水溶液中进行接聚(本文中称作一浴法,接聚条件见实验方法部分),所得结果见图 2。

由图 2 看出,随着羧基量的提高,接聚量大大提高,羧基量 8.55% 者,接聚量高达 167%;羧基量 1.35% 者,接聚量也达 19.5%;并且随着羧基量的增加,接聚量的增加也愈迅速。按同样反应条件,在未引入羧基的纤维上接聚时,反应结果不生成接聚物,但如在接聚前,于硫酸亚铁铵水溶液中浸后不洗净,只压干,则只能生成少量接聚物(见图 3),但是,此时所伴生的均聚物量为含有羧基纤维接聚时所生成均聚物的 16—40 倍。从图 2

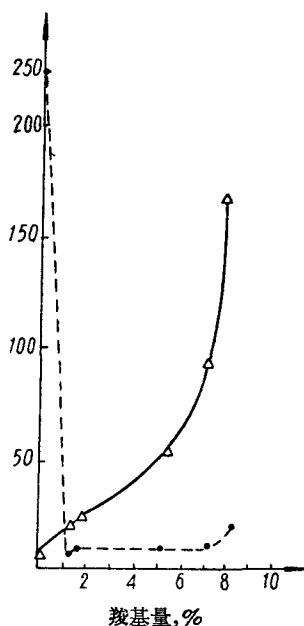
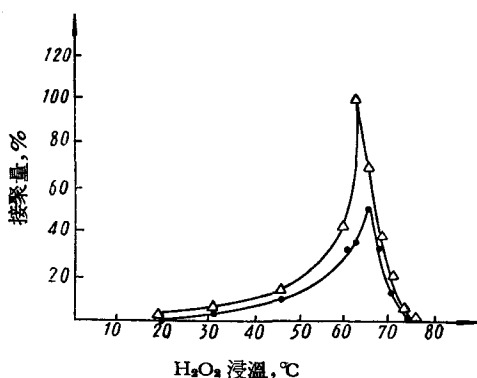


图 2 羧基对接聚量与均聚量的影响(一浴法)

----- 均聚量 —— 接聚量
(接聚量与均聚量是对纤维重量而言)

又可看出均聚量/接聚量随着羧基的增加有缓慢的增加,但仍远远低于用未引入羧基纤维接聚时的均聚物的生成量。由此可看出羧基对于接枝共聚的重要意义。

图 3 H_2O_2 水溶液浸温对接聚量的影响, 羧基 5.2%

● 为在空气中浸 H_2O_2 水溶液, 抽滤和接聚。
△ 为在氮气流下浸 H_2O_2 水溶液, 在氮气流下抽滤, 在氮气流下接聚。

为了进一步寻求不伴生均聚物的途径,采取了二浴法,即首先将纤维在硫酸亚铁铵水溶液中浸过后,洗净 Fe^{++} (用 NH_4OH 检验),在 H_2O_2 水溶液中(引发浴)加热一定时间,抽滤后放入只有丙烯腈单体的水溶液中(接聚浴),其他条件同前,结果见图 3 及表 3。

表 3 H₂O₂ 水溶液浸渍时间对接聚量的影响(羧基 5.2%)

H ₂ O ₂ 水溶液浸渍时间,分	13	10	8	6	4	2
接 聚 量, %	1.0	10.8	32	42	18.1	0.8

反应条件: 60℃, 氮气流下浸 H₂O₂ 水溶液; 氮气流下抽滤, 氮气流下接聚。其他条件同图 3Δ。

表 4 抽滤温度对接聚量的影响(羧基 1.35%)

0℃下抽滤	接聚量, %	17.9
25℃下抽滤	接聚量, %	16.2

反应条件同图 3Δ, H₂O₂ 水溶液浸渍 60℃。

当引入羧基后采用二浴法接聚时, 无论在空气中还是在氮气中引发和接聚都未见均聚物生成(接聚后样品用 DMF 60℃ 萃洗, 萃洗液倾入水中无混浊), 且得到较大的接聚量。由此我们可以看到不但要在大分子中引入羧基, 而且必须将引发和接聚分开才是寻找不伴生均聚物的接聚途径。

从图 3 和表 3 中, 我们通过很准确的浸 H₂O₂ 水溶液的温度和时间 (即引发生成大分子游离基的温度和时间) 的实验得到非常有趣的结果, 最大的接聚量都在纤维浸渍于 H₂O₂ 水溶液的一定时间和温度下得到。接聚量最大值出现显然是大分子游离基生成与蜕化二因素共同影响的结果, 并且, 纤维浸渍于 H₂O₂ 水溶液中温度和时间的微小变化都会引起接聚量很大变化, 可见大分子游离基的生成与二者有重要关系。另外, 图 3 中我们还看到当在氮气流下抽滤与接聚时, 接聚量提高了, 可能接聚的引发温度范围也扩大了, 最高峰也稍向左移, 其原因可解释为氧对丙烯腈接聚于聚乙烯醇上的阻聚作用。

表 4 中列入抽滤温度对接聚量的影响, 从该表中可看出, 这种类型的大分子游离基在室温下仍具有一定的生存期。

在用这种方法进行接聚时, 当大分子中所含羧基与引发系统中的二价铁离子相遇时, 则前者对后者进行化学吸附, 这种化学吸附已被我们实验所证实, 结果见表 5、表 6。表 5 中列出了引入羧基的聚乙烯醇纤维在浸入硫酸亚铁铵溶液后并除去游离铁离子后的二价铁含量。表 6 中列出了该纤维接聚后的残余羧基含量。从这些结果可看到, 于聚乙烯醇大分子中引入羧基后, 基本上是每二个羧基与一个二价铁离子生成铁盐, 并且没有与铁离子生成铁盐的自由羧基是微量的。

表 5 聚乙烯醇引入羧基后化学吸附 Fe⁺⁺ 量的测定

羧基量, 克分子%	8.55	5.2	1.6
铁含量, 克分子%	4.01	2.42	0.56

由于在大分子中引入羧基后产生了对二价铁离子的化学吸附, 则在接聚时 H₂O₂-Fe⁺⁺ 氧化还原引发反应在大分子附近发生, 反应所生成的 HO· 游离基很易将不成对的电

子转移到大分子上,增加了大分子游离基生成的机会,因此,当用一浴法接聚时均聚物生成量较不含羧基的纤维接聚时少的多,而接聚量则高的多。当用二浴法接聚时,由于将引发生成大分子游离基和接聚反应分开,除去了 $\text{HO}\cdot$ 游离基,因此在得到高接聚量的同时,避免了均聚物的生成。

表 6 接聚后残存羧基量的测定

原始羧基量,克分子%	8.55	5.2
接聚量,克分子%	193	101.8
接聚后羧基量,克分子%	0.4	0.3

反应条件: 引发温度 62.5°C , 其他条件同图 3 Δ 。

从图 3, 表 3, 表 4 的结果中可看到,用 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{++}$ 引发高聚物时,在除去 $\text{HO}\cdot$ 游离基的同时,大分子游离基没有死亡,而能引发接聚,由此说明该大分子游离基具有一定的稳定性,它的结构尚待进一步研究,但从接聚物的红外光谱中新出现的羧基峰的出现,而在机械混合物的红外光谱中却没有羧基的事实(见图 4),使我们推测用本法接聚时所生成的大

分子游离基可能具有如下结构: $\left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—O—CH}_2\text{—C}\cdot \end{array} \right.$, 因此,我们采用了 Bryant 的盐酸羟胺^[13]法测定了羧基含量,所得结果见表 7。

表 7 羧基的测定*

编 号	1	2	3	4
试 样	聚乙烯醇羧基量为 5.2 克分子%	无羧基,于 0.03% H_2O_2 水溶液中,氮气流下, 62.5°C , 浸 6 分钟,不浸 Fe^{++}	无羧基,接聚丙烯腈	羧基 5.2 克分子%, 接聚丙烯腈
羧基量,克分子%	0.30	1.20	1.30	4.01

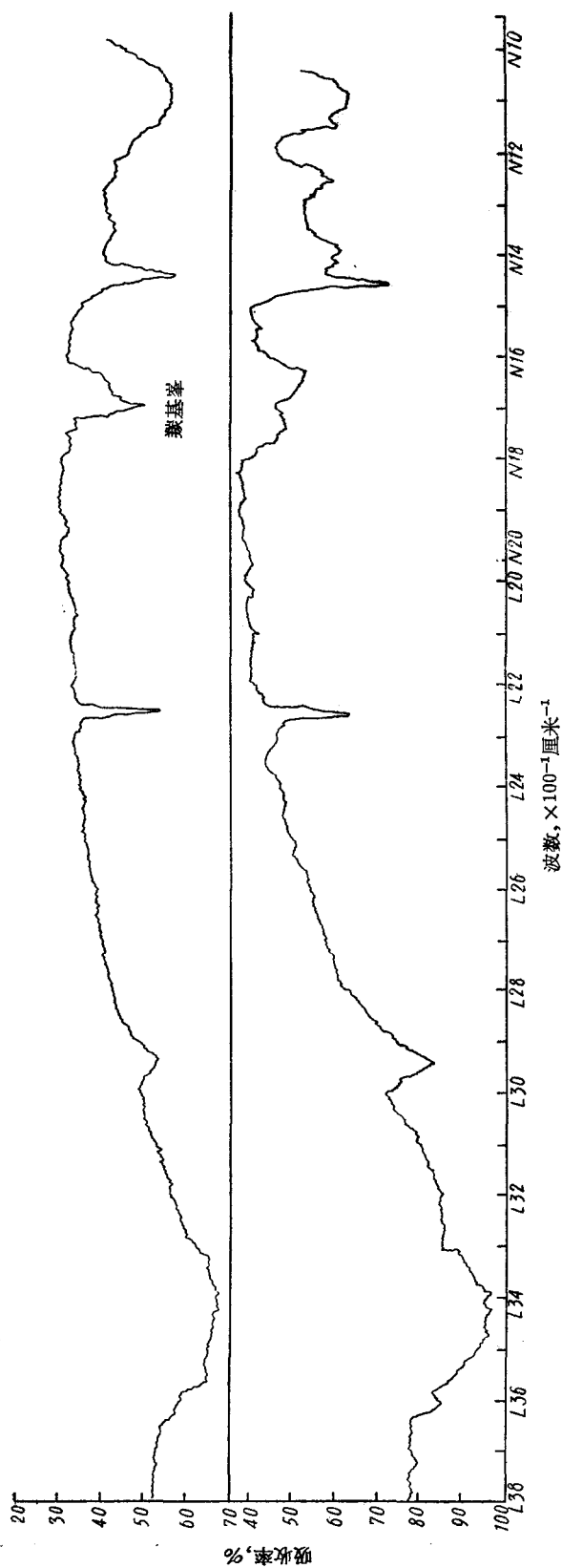
* 1) 羧基量是指对所测纤维重量而言。

2) 试样 3 与 4 的反应条件: 浸 H_2O_2 水溶液温度 62.5°C , 其他条件同图 3 Δ 。

3) 试样 4 的羧基量是通过测定释出的 HCl 量而测定的,在操作上尽量使 HCl 充分释出,减少支链对它的影响。

由表 7 看出,未引入羧基者,在 H_2O_2 水溶液中浸过后,羧基量有一定增加,显然,正如高山^[14]指出的部分羟基被 H_2O_2 氧化成羧基。在未引羧基的高聚物上接聚后,羧基的含量与该高聚物在 H_2O_2 水溶液中浸过后相近,但当在高聚物中引入羧基及接聚后,羧基含量大大增加。这些结果说明了具有上述结构的大分子游离基在本法接聚中生成的可能性。

为了探索影响不伴生均聚物的接聚条件,我们作了不同的羧基量,不同的 pH 值(接枝浴),不同的单体浓度对接聚量的影响,并选择了几种不同的单体进行接聚。结果见表 8、9、10、11。



波数, $\times 100^{-1}$ 厘米 $^{-1}$

图 4 红 外 光 谱 图

上图聚乙烯-聚丙烯接枝共聚物(羧基含量 5.2%, 引发与接聚反应条件同图 3 Δ)
 下图聚乙烯-聚丙烯接枝共聚物(羧基含量 5.2%, 引发与接聚反应条件同图 3 Δ)
 接聚物与机械混合物的红外光谱与用粉末试样测定。

表 8 不同的羧基量对接聚量的影响(二浴法)

羧基量, 克分子%	5.2	1.6	1.35	1.20	0.8
H ₂ O ₂ 浸温 62.5°C, 接聚量 ¹⁾ , %	101.8	20.6	16.2	12.1	8.5
H ₂ O ₂ 浸温 65°C, 接聚量 ²⁾ , %	56.6	16.3	11.8	9.6	6.1

其他反应条件 1) 同图 3 Δ , 2) 同图 3 $\bullet$ 。

表 9 接聚浴不同 pH 值对接聚反应的影响(羧基 1.35%)

接聚浴 pH 值	6.5	5	3.5
接聚量, %	16.2	11.6	4.2

反应条件: H_2O_2 水溶液浸温 $62.5^\circ C$, 其他条件同图 3 Δ ; 不同 pH 值由加入稀醋酸而改变, 用 pH 计测定.

表 10 单体浓度对接聚反应的影响(羧基 1.35%)

丙烯腈单体浓度, %	3	5	8
接聚量, %	10.1	14.5	16.2

反应条件同表 6.

表 11 几种不同烯类单体之接聚(羧基 5.2%)

单 体	苯 乙 烯	丙烯酸甲酯	丙 烯 酸
接聚时间, 小时	1.75	0.5	0.5
H_2O_2 水溶液浸温, $^\circ C$	62.5	62.5	62.5
接聚温度, $^\circ C$	72	72	60
接聚方式	乳液 ⁽¹⁾	乳液 ⁽²⁾	水溶液
接聚量, %	56.9	40.1	37
均聚量	0	0	微量

(1) OPI-10 1.2% 的水乳液. (2) OPI-10 1.9% 的水乳液. 反应条件同图 3 Δ .

由表 8 看出, 随着羧基量的提高, 不伴生均聚物的接聚量也愈高, 但即使羧基量不太高, 也可得较高的接聚量. 由表 9 看出 pH 值过低, 使 $HO\cdot$ 游离基难以生存, 且醋酸与大分子中羧基争夺 Fe^{++} 也更激烈, 因此不利于接聚反应. 由表 10 看出, 单体浓度 8% 与我们所作 10% 接聚量已经相近, 因为此时丙烯腈于水中溶解已达饱和. 由表 11 看出, 前面的不伴生均聚物的接枝共聚法, 同样可用于其他单体, 但也可看出此法对有羧基单体, 象丙烯酸则稍有困难, 一是接聚温度不能升高, 否则纤维在接聚中会溶解, 二是有微量均聚物伴生, 原因可能是因为丙烯酸的羧基亲水性强, 有较强的争夺 Fe^{++} 的能力.

实 验 部 分

原料和试剂

聚乙烯醇短纤维: 3000 支, 热水中软化温度 $85^\circ C$, $240^\circ C$ 热处理 1 分钟, 残存羧基小于 0.5%, 未经缩醛化, 使用前经过 1:1 甲醇-水充分萃取和水洗, 然后在真空烘箱中 $60^\circ C$ 下烘至恒重. 丙烯腈、丙烯酸甲酯除去阻聚剂后蒸馏 2 次, 苯乙烯除去阻聚剂后, 700 毫米汞柱真空度下充氮气蒸馏, 丙烯酸经 700 毫米汞柱真空度下蒸馏, 立即使用. $NaOH$ 、盐酸羟胺、吡啶为一级试剂, 其他药品皆为二级试剂.

羧基的引入

在有益广口瓶中加入恒重的聚乙烯醇短纤维, 用浴比 1:5 的三蒸蒸馏水膨化 15 分钟, 二步法则首先加入一定克分子比的氢氧化钠, 浴比 1:15, 碱处理后, 将碱液倾出, 加入一

定克分子比的氯代醋酸钠(系氯代醋酸用 NaOH 中和, 甲基橙为指示剂, 冷却后加入), 浴比 1:15, 同时在康氏震动机(275 次/分)上震荡。若一步法, 则将碱与氯代醋酸钠一同加入, 震荡。引完羧基后, 用 0.1N 盐酸充分洗涤 7—8 次(每次 2 小时), 呈酸性后洗 5—6 次, 再用 1:1 甲醇-水和水充分洗涤。

一浴接聚法

将纤维在 0.1% 的硫酸亚铁铵水溶液中(现配现用)搅拌, 浴比 1:200, 25°C 下浸 15 分钟, 然后用三蒸蒸馏水洗净, 用 NH_4OH 水溶液检验(羧基为零者不洗), 压干, 加入于 0.03% 的 H_2O_2 及 10% 的丙烯腈水溶液中接聚, 浴比 1:100, 温度 $70 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$, 接聚 30 分钟后纤维充分水洗、甲醇洗、丙酮洗, 并烘干称重, 然后纤维再用无水纯二甲基甲酰胺 60°C 洗 3—5 次, 每次 30 分钟, 萃洗后加水检验无混浊后再洗 1—2 次, 再充分水洗、甲醇洗、丙酮洗, 烘干称重。接聚量用最后恒重与原重差计算, 均聚量以二甲基甲酰胺洗涤前后恒重差计算。

二浴接枝共聚法

将引入羧基后真空恒重(条件同前)的纤维, 在 25°C 置于 0.1% 之 1:200 的硫酸亚铁铵的水溶液中(现配现用), 搅拌, 浸 15 分钟, 然后用三蒸蒸馏水洗净、 NH_4OH 检验、压干, 放入装有迴流冷凝管的三口烧瓶内之 H_2O_2 水浴中, 浴比 1:100, H_2O_2 水溶液浓度 0.03% (现配现用), 一定时间后, 迅速水洗, 抽滤后放入装有迴流冷凝器的三口烧瓶内之 10% 丙烯腈水溶液中进行接聚反应, 浴比 1:100。所用水浴槽为超级恒温水浴槽, 温度变化 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 。在氮气下接聚时, 条件同前, 只是在浸 H_2O_2 和接聚时通氮气, 浸完 H_2O_2 后是在氮流下抽滤, 均聚物的洗涤同前。

其他单体不伴生均聚物的接聚法同上, 但除去均聚物的溶剂有所不同。聚苯乙烯及聚丙烯酸甲酯用苯, 60°C 下每次 20 分钟, 萃洗 3—5 次, 加甲醇检验均聚物。聚丙烯酸用 $55-58^{\circ}\text{C}$ 热水洗涤。

分析方法

羧基的分析是根据飞田的聚乙烯醇酯醚化法的第一报^[12]分析法进行, 我们除了用其所述酸碱滴定法外, 还采用了电导滴定法以资验证。羧基的分析是按 Bryant 与 Smith 之盐酸羟胺法^[13]进行。

Fe^{++} 的分析是据余仲建^[14]的有机元素定量分析测定 Fe^{++} 法测定。

摘 要

本文叙述了在含有羧基的聚乙烯醇纤维上不伴生均聚物的接枝共聚法。

通过碱处理后聚乙烯醇纤维与氯代醋酸钠的相互作用在大分子中引入了羧基。研究了碱浓度、时间、一步二步法等因素对反应的影响, 获得了适宜的引入羧基条件。

在引入羧基的聚乙烯醇纤维上, 首次用氧化还原系统 $\text{H}_2\text{O}_2-\text{Fe}^{++}$ 引发接聚获得了高接聚量不伴生均聚物的接聚法。从实验结果中得出, 当在聚乙烯醇大分子中含有少量羧基时, 可大大减少均聚物的生成, 但是要使接聚反应中不伴生均聚物, 不但要引入羧基, 而且必须将产生大分子游离基的引发过程与接聚反应分开。

得出了产生大分子游离基的引发时间和温度对接聚反应的重要影响规律。同时也研

究了 pH 值、单体浓度对接聚量的影响,并用此法进行苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸的接聚,得到基本相同的效果。

志謝: 本工作所用聚乙烯醇纤维系北京纺织科学研究院制得;红外光谱图为北京化工研究院代作,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] B. Vollmert, H. Bolte, *Makromol. Chem.* **36**, 17 (1959).
- [2] G. Mino, S. Kaizerman, *J. Polymer Sci.* **31**, 242 (1958).
- [3] 孙 桐、周涵新、郭曼丽、张淑焕, *高分子通讯* **6**, 130 (1964).
- [4] Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, *Высокомол. соед.* **4**, 784(1962).
- [5] Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, *Хим. волокна* № 6, 38(1963).
- [6] D. J. Metz, R. B. Mesrobian, *J. Polymer Sci.* **16**, 345 (1955).
- [7] 武荣瑞, З. А. Роговин, *Хим. волокна* № 5, 18(1961).
- [8] 武荣瑞, З. А. Роговин, А. А. Конкин, *Хим. волокна* № 6, 11(1962).
- [9] 武荣瑞, Х. А. Стасюк, Н. Д. Розенблюм, А. А. Конкин, З. А. Роговин, *Хим. волокна* № 5, 12 (1963).
- [10] 武荣瑞, *Диссертация МТИ*, Москва, 1963.
- [11] D. J. Bridgeford, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1**, No. 1, 45 (1962).
- [12] 飞田昌雄, *工业化学杂志(日本)* **55**, 275(1952).
- [13] W. M. D. Bryant, D. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 57 (1935).
- [14] 余仲建, “有机元素定量分析”, 高等教育出版社, 1959, 314 页.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

II. ПРИВИВКА ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ К ВОЛОКНУ ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА БЕЗ ОДНОВРЕМЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ ГОМОПОЛИМЕРОВ

У Жун-Жуй, ЧЖАН Лин и ГАО Сюй-Сан
(Пекинский институт химических волокон)

Резюме

В данной работе описан метод привитой сополимеризации на основе карбоксилсодержащего поливинилового спирта без образования гомополимеров.

Введение карбоксильных групп в макромолекулу поливинилового спирта осуществлялось путём взаимодействия поливинилового спирта, заранее обработанного щёлочью, с натриевой солью монохлоруксусной кислоты. Были исследованы некоторые факторы, влияющие на данную реакцию: концентрация щёлочи, время реакции, и одно- или двухстадийный способ. Найдены подходящие условия для введения карбоксильных групп.

Используя окислительно-восстановительную систему $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{++}$, впервые разработан метод привитой сополимеризации с высоким содержанием привитых компонентов и без одновременного образования гомополимеров. Из полученных экспериментальных результатов следует, что при прививке мономеров к поливиниловому спирту, содержащему некоторое количество карбоксильных групп, количество образованных гомополимеров незначительно, однако для полного исключения образования гомополимеров необходимо отделение стадии иницирования с целью возникновения макрорадикалов от стадии привитой сополимеризации.

Была найдена важная закономерность влияния температуры и времени иницирования с целью возникновения макрорадикалов на реакцию привитой сополимеризации. Исследовано также влияние величины рН среды, концентрации мономера на реакцию прививки акрилонитрила у поливинилового спирта. Применением этого метода осуществлена также прививка стирола, метилакрилата и акриловой кислоты к волокну из поливинилового спирта и получены аналогичные результаты.