

54
A 88

СХ 11

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт высокомолекулярных соединений

На правах рукописи

О.Я.БУФЕТЧИКОВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ЧАСТИЧНО АЦИЛИРОВАННЫХ ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

075 - химия высокомолекулярных соединений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ленинград
1969

13

СК

Работа выполнена в Институте высокомолекулярных соединений Академии наук СССР.

Научный консультант - член-корреспондент АН СССР, доктор химических наук, профессор С.Н.Данилов.

Научный руководитель - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Е.А.Абрамова.

Официальные оппоненты: член-корреспондент АН СССР, доктор технических наук, профессор Н.И.Никитин, кандидат технических наук М.М.Чочиева.

Ведущее учреждение - Владимирский научно-исследовательский институт синтетических смол.

Защита состоится 6 января 1970 г. на заседании Ученого совета Института высокомолекулярных соединений АН СССР (г. Ленинград, В-4, Большой пр., 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан 20 октября 1969 г.

Ученый секретарь
кандидат физико-математических наук

(Д.А.Дмитроченко)

Центральная научная
библиотека
Академии наук Советской ССР

54
А88

Наряду с получением новых текстильных волокон с ценными свойствами, не менее важное научное и прикладное значение имеют исследования по улучшению свойств уже известных эфиров целлюлозы. Особый интерес представляет способ частичного ацелирования, который изменяет и улучшает сразу комплекс свойств, а не одно свойство целлюлозного волокна.

В то время как частичное ацелирование хлопковых волокон (с кислыми катализаторами) в отношении условий синтеза и свойств эфиров описано довольно подробно в советской и зарубежной литературе, ускоренному частичному ацелированию (катализаторы - соли щелочных металлов низших карбоновых кислот) вискозных волокон уделялось внимания значительно меньше. Исключением являются многочисленные работы японских исследователей, в результате которых в настоящее время японской промышленностью выпускаются высокоацелированные вискозные волокна с целью замены ацетатных волокон на основе высокопрочного штапельного.

В литературе не описаны частично пропионолированные и бутирилированные целлюлозные волокна (прямой реакцией), синтезированные с полным сохранением волокнистой структуры и разных степеней замещения. Между тем, указанные эфиры, как оказалось, обладают рядом ценных и более выгодных свойств по сравнению с частично ацелированными вискозными волокнами (прочность к двойным изгибам, гидрофобность, эластичность и др.).

Целью нашего исследования являлось установление условий синтеза с основным катализатором частично ацелированных, пропионолированных и бутирилированных вискозных волокон и изучение свойств эфиризованных волокон в зависимости от длины введенного заместителя и степени их замещения. В процессе

изучения этой зависимости необходимо было установить - какой степени замещения данного эфира целлюлозы отвечают наиболее выгодные его свойства.

Разработанный нами способ частичного ацетилирования гидратцеллюлозных волокон отличается от известного японского.

1. предварительной активацией вискозных волокон,
2. способом введения катализатора в реакцию,
3. "малой" прочностью исходного волокна.

Синтез частично ацетилированных волокон проводился парофазным и жидкофазным способами, пропионилирование и бутирирование - только в жидкой среде.

Исходным волокном для частичного ацилирования являлся обычный отечественный вискозный штапель - гидратцеллюлоза или целлюлоза II. В реакциях ускоренной этерификации вискозного волокна последнее имеет преимущества перед природными волокнами в отношении лучшей реакционной способности, сохранения волокнистой структуры и прочности. Эфиризованные вискозные волокна представляют возможность весьма подробного исследования физико-механических и химических свойств элементарных волокон.

Однако вискозные волокна обладают неоднородной структурой по поперечному срезу и реакционной способности отдельных элементарных волокон, что было показано нами микроскопическим методом определения величин набухания волокон в разных средах, определением двойного лучепреломления, реакцией элементарных волокон на постоянную нагрузку. На основании проведенных опытов мы убедились в необходимости предварительной активации вискозных волокон, причем такими соединениями, которые не вызвали бы разрушения исходного волокна.

Из многочисленных испробованных соединений выбраны амиды жирных кислот, в особенности мочевины, у которой смещенность неподеленной пары электронов от азота к углероду карбонильной группы сообщает ей пониженные основные свойства. В связи с этим в работе представлены данные, характеризующие действие мочевины на волокно.

Для активации волокон использовались водные растворы мочевины при 20°C, обладающие рядом необходимых для этой цели свойств:

1. Водные растворы мочевины вызывают большее по сравнению с водой набухание целлюлозных волокон, что тесно связано с возможным свойством мочевины разрывать и образовывать новые Н-связи в целлюлозе.

2. Свойство мочевины как ингибитора окисления целлюлозы, а также слабая ее основность должны предотвращать разрушение целлюлозы при этерификации.

3. Мочевина способна связывать уксусную кислоту и тем самым сохранять каталитическую активность основного катализатора.

4. В разработанных условиях ацилирования исключается возможность образования N-содержащих производных целлюлозы.

Величины набухания определялись микроскопическим методом для 300 элементарных волокон. Характер зависимости величины набухания от концентрации раствора мочевины является функцией влажности исходного волокна. Можно предположить, что большое влагосодержание исходного волокна в какой-то мере препятствует равномерному проникновению мочевины в волокно. Полученные данные вполне согласуются с представлениями о гетерогенности надмолекулярной структуры вискозных волокон, а, следовательно, неравномерности распределения молекул воды в ней, результатом чего является нелинейная зависимость влагосодержания от концентрации растворов мочевины для воздушно-сухого волокна.

Изменение тонкой структуры волокон, обработанных при различных условиях растворами мочевины, исследовано методом ЯМР Е.А.Абрамовой, Н.М.Бакеловым и Е.И.Шулгиным. На основании полученных ими данных, а также результатов ацилирования были установлены условия предактивации волокон и оптимальная влажность исходного волокна (8-9% для парофазного процесса, 5-6% - для жидкофазного).

С целью выяснения влияния концентрации водных растворов мочевины на степень и однородность замещения эфиризованных

образцов было проведено сравнительное ацилирование волокон. активация образцов проводилась растворами мочевины от 0,8-7,0 М концентрации. Продолжительность ацилирования 10 минут, температура - 140°, катализатор - ацетат калия (0,1 моль/л) вводился в раствор соответствующего ангидрида. Оптимальной принята преактивация волокон 6,5 М раствором мочевины в течение 30-60 минут в центрифуге. Было показано, что сорбция мочевины волокнами из ее водных растворов зависит также от времени и способа пропитки образцов. Влияние компонентов реакции на степень замещения в ацилированных образцах представлено в таблице 1.

Таблица 1

Влияние преактивации вязкозных волокон мочевиной на степень замещения их при ацилировании

№: пп	Состав ацилирующей смеси + целлюлоза	Степень замещения моль $\text{AsON/C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$		
		$-\text{OCONH}_2$	$-\text{OCONH}_2\text{CH}_3$	$-\text{OCONH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
1	As_2O + соответствующий ангидрид	0,01	0	0
2	As_2O + ацетат калия	0,2-0,3	0,15	0,2
3	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на волокне и As_2O	0,45-0,5	0,40	0,2
4	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на волокне, As_2O , ацетат калия	1,90	1,30	1,2

Из данных следует, что преактивация волокон мочевиной увеличивает скорость ацетилирования в 7, пропионилирования - в 8, бутирилирования - в 6 раз по сравнению с ацилированием неактивированных волокон при одинаковых молярных соотношениях целлюлоза : ангидрид : катализатор, равных 2 : 64 : 1.

Предварительные исследования убедили нас в том, что реакцию ацилирования ускоряют вещества, образующиеся в результате разложения мочевины или превращения ее в присутствии ангидрида и основного катализатора.

При ацилировании активированное волокно вводится в реакционную смесь при 140°. При этой температуре мочевины претерпевает ряд превращений и за несколько минут реакции разлагается с образованием различных продуктов в зависимости от состава ацилирующих смесей, продолжительности и температуры реакции.

В диссертации приводятся возможные направления реакций превращения мочевины в условиях синтеза частично ацилированных волокон, а также способы выделения и анализ веществ, образующихся в процессе ацилирования. В заметных количествах были выделены амиды карбоновых кислот, их аммонийные соли и аддитивные соединения катализатора с соответствующей кислотой, что дало основание для определения их активирующей способности в реакции ацилирования (таблицы 2 и 3).

Таблица 2

Сравнительное ацилирование волокон, преактивированных соответствующими амидами и мочевиной (140°, 10-мин., катализатор - ацетат калия)

Реакция	Амид для активации волокон моль/л	Степень замещения моль $\text{AsON/C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$				
		время реакции (мин.)				
		1	3	5	7	10
Ацетилирование	CH_3CONH_2	1,14	1,70	1,90	1,98	2,25
	$\text{NH}_2\text{CO NH}_2$	1,14	1,71	1,76	1,83	1,90
Пропионилирование	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$	0,32	0,40	0,70	1,02	1,08
	NH_2CONH_2	0,62	0,88	1,17	1,16	1,35
Бутирилирование	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	0,12	0,12	0,18	0,20	0,20
	NH_2CONH_2	0,40	0,95	1,04	1,19	1,25

В реакциях ацетилирования и пропионилирования волокон (таблица 2) ацетамид и пропионамид достаточно активны. Предобработка волокон бутирамидом не оказывает никакого влияния на реакцию бутирилирования. И действительно, за 10 минут бу-

тирирования волокон, предактивированных мочевиной, в смеси остаются лишь следы бутираида. Поэтому можно предположить, что бутираид не является активатором или катализатором данной реакции.

Ацетат и пропионат аммония способствует получению более высоких степеней замещения эфира в единицу времени, но с большим периодом индукции по сравнению с ацилированным волокном, предактивированного амидом. Результаты этих опытов приводят к выводу, что продукты превращения мочевины сами являются активаторами и катализаторами процесса ацилирования.

Чтобы яснить, какое влияние оказывают выделения из ацилирующих смесей аддитивные соли на реакцию ацилирования волокон, были синтезированы двойные соли ацетата, пропионата и бутирата калия с соответствующими кислотами, определенная кислотности этих солей показало, что с солью связана одна молекула соответствующей кислоты. В реакциях ацетилирования и пропионилирования двойные соли имеют такую же активность, как и ацетат калия (таблица 3).

Таблица 3

Ацилирование вискозного волокна с двойными солями как катализаторами (140°C, 10 минут)

Реакция	Катализатор	Степень замещения
Ацетилирование	$\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	2,30
	CH_3COOK	2,40
Пропионилирование	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1,30
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK}$	1,35
	CH_3COOK	1,35
Бутирилирование	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOK} \cdot \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	0,20
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOK}$	0,95
	CH_3COOK	1,30

Двойная соль бутирата калия и масляной кислоты разлагается выше температуры ее плавления (88°). Следовательно, при

бутирилировании имеет место дезактивации щелочного катализатора. Причем, дезактивирующее действие кислоты проявляется после полного расхода щелочного катализатора на образование аддитивного соединения. Если в ацилирующую смесь добавить в избытке щелочной катализатор, то реакционная способность смеси восстанавливается.

Методом ЯМР исследовалось состояние структуры волокон, активированных мочевиной, ацетамидом и отмытых водой после активации (рис. I).

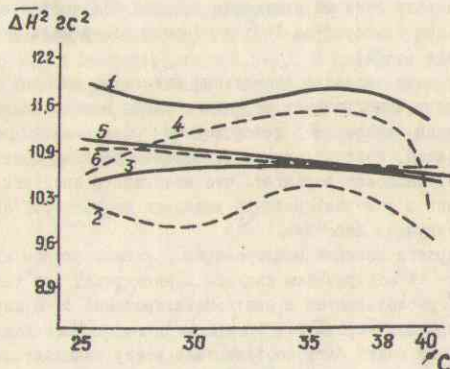


Рис. I. Зависимость величины ΔH^2 от концентрации амидов при активации волокон. ΔH^2 — второй момент, C — концентрация амида в вес.%.
 — активированные волокна,
 - - - отмытые волокна.
 Кривые: 1, 2 — мочевины, 3, 4 — ацетамид,
 5, 6 — формамид.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что достижение высоких степеней замещения при ацетилировании волокон, активированных ацетамидом, вызывается продуктами его превращений при 140°. Однако не исключается возможность каталитического действия ацетамида, подобно ацилированию аро-

матических аминов в присутствии ацетамида.

Сравнение действия ацетамида и мочевины на структуру волокна является косвенным доказательством способности мочевины к разрыву и образованию новых Н-связей в целлюлозе.

Приведенные результаты находятся в соответствии с величинами набухания волокон в растворах амидов различной концентрации.

Исследование реакций ацилирования во времени показало, что наибольшие степени замещения волокон получаются за 10-15 минут при температуре 140° и обычном содержании кислоты в ангидриде ($\sim 2\%$).

Обращает внимание аномальный максимум, который в обычных условиях ацилирования не должен иметь места. Реакция ацилирования целлюлозы в гетерогенной среде является достаточно сложной, поэтому причин замедления реакции может быть несколько. Наиболее вероятно, что мочевина и продукты ее превращения в условиях реакции выделяют NH_3 , который оказывает деацилирующее действие.

Скорости реакций ацилирования с катализатором ацетатом калия и $\sim 2\%$ содержанием кислоты в ангидридах при температуре 140° располагаются в ряд: ацетилирование > бутирилирование > пропионилирование. Возможным объяснением такому ряду ацилирования может быть соответствие между константами диссоциации кислот и способностью к ионизации соответствующих ангидридов.

Однако при использовании для каждой реакции соли калия соответствующей кислоты соотношение скоростей изменяется, чем длиннее вводимый в целлюлозу радикал, тем скорость реакции меньше. Аналогично проходит ацилирование с ректифицированными ангидридами.

Установлено, что с увеличением концентрации катализатора можно получить полностью замещенную ацетилированную целлюлозу. Для получения трипропионата и трибутирата целлюлозы следует изменить все условия синтеза: использовать абсолютно сухой активированный образец, бескислотный ангидрид, высокую концентрацию катализатора и увеличить температуру реакции до кипения.

Полностью замещенные образцы начинают растворяться в ацилирующей смеси и в какой-то мере утрачивают волокнистую структуру.

Ацетилирование гидратцеллюлозных волокон в паровой фазе при нормальном давлении отличается от жидкофазного тем, что катализатор - ацетат калия наносится вместе с мочевиной на волокно. Поэтому зависимость степени замещения волокон от концентрации мочевины и катализатора на образце отличается от таковой для жидкофазного процесса.

Активация волокон проводилась смесью раствора мочевины от 0,8 до 7,0 М концентрации с 1,5-2,0 М ацетатом калия. Продолжительность ацетилирования - 5 минут, температура $138-140^{\circ}\text{C}$.

Данные опытов, представленные в координатах содержание ацетата калия - количество мочевины, сорбированное волокном, образуют сложную кривую (рис.2).

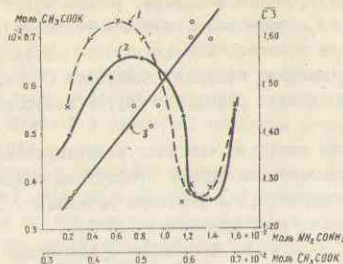


Рис.2. 1 - Зависимость степени замещения волокон от количества мочевины, сорбированной волокном. 2 - Зависимость сорбции ацетата калия волокном от содержания мочевины на волокне. 3 - Зависимость степени замещения от содержания ацетата калия на волокне.

Максимум соответствует самому большому количеству катализатора на волокне и несколько увеличенному привесу волокна (кривая 1, рис.2). Возрастание степени замещения волокон пос-

ле максимума отвечает самому большому содержанию мочевины на волокне (в 2 раза больше по сравнению с точкой максимума и сорбированного катализатора).

Установлено, что волокно обладает избирательной сорбирующей способностью в смеси мочевины и ацетата калия (кривая 2, рис.2). Этот результат, по-видимому, можно объяснить гидрофильностью ацетата калия и способностью мочевины образовывать Н-связи с молекулами воды, т.е. двумя конкурирующими явлениями. Результаты находятся в соответствии с величинами набухания волокон в смеси мочевины и ацетата калия различной концентрации.

На процесс ацетилирования волокон в паровой среде в основном оказывает влияние катализатор. Чем больше катализатора на активированном волокне, тем выше степень замещения (кривая 3, рис.2).

Далее были изучены различные зависимости: влияние величины отжима активирующего раствора, режима сушки преактивных образцов, продолжительности и температуры реакции на степень замещения волокон. Исследовалось ацетилирование волокон во времени, влияние исходной влажности образцов, молярные соотношения компонентов реакции и другие необходимые параметры.

Исследованы свойства частично ацетилированных волокон. Показано, что наиболее выгодными свойствами обладают волокна, активированные смесью 6,3 М раствора мочевины с 1,5-2,0 М ацетатом калия, со степенью замещения 1,0-1,2.

Указанные волокна по сравнению с исходными обладают повышенной разрывной нагрузкой, сохраняют положительные свойства вязкозных волокон (например, ограниченную гидрофобность) и приобретают ценные свойства эфира (меньшую плотность, повышенную прочность к двойным изгибам и др.).

Несмотря на то, что парофазный процесс ацетилирования может без значительных аппаратных затруднений быть непрерывным, а также экономически выгодным в отношении расхода и регенерации ангидрида, предпочтение все же следует отдать жидкофазному процессу. Поэтому более подробные исследования свойств

частично ацилированных волокон были проведены для жидкофазного процесса. Такие физико-химические свойства как двойное лучепреломление, плотность, гигроскопичность в какой-то степени характеризуют состояние физической структуры ацилированных волокон. Зависимость этих величин от степени замещения образцов позволяет следить за течением реакции ацилирования и изменением исходной структуры.

По характеру изменения величины плотности ацилированных волокон можно в некоторой степени судить об однородности протекания реакции. При не очень больших степенях замещения реакция ацилирования имеет место в самых доступных областях структуры, вследствие чего плотности волокон не изменяются. Для частично ацетилированных волокон, начиная со степени замещения 0,4-0,6, имеется прилинейная зависимость, которая указывает на то, что реакция протекает макрооднородно по всей структуре образца. Это подтверждается определением величины двойного лучепреломления (Е.А.Абрамова) и ИК спектрами (Е.А.Абрамова совместно с Н.В.Михайловой и В.Н.Никитиным).

С увеличением длины введенного радикала реакция ацилирования протекает более гетерогенно, наиболее ярко проявляется влияние областей с различной степенью ориентации макромолекулы целлюлозы.

Для получения более отчетливой картины о порядке реагирования областей структуры волокна при ацилировании с основным катализатором исследовалось ацилирование волокон, предварительно подвергнутых экстракции (таблица 4).

Действительно, после предварительного гидриза в течение 20 минут реакция ацилирования имеет тенденцию к замедлению.

Влагосодержание частично ацилированных волокон при степенях замещения 1,3-1,7 уменьшается: для частично ацетилированных в 2, пропилированных в 2,5, бутирированных - в 3 раза по сравнению с исходными волокнами. Для всех трех эфиров термостабильность на 30-40° выше исходного волокна.

Испытание волокон на прочность к двойным изгибам показало, что они обладают в несколько раз большей прочностью по

Таблица 4
Ацилирование гидролизованного вискозного волокна

Условия этанолиза		Условия ацилирования				Степень замещения	
Время, мин.	Температура, °C	Активация, конц. мочевины, моль/л	Молярное соотношение: целл.:анг.:катализатор	Время, мин.	Температура, °C	Гидролиз. волокну	Негидролизованное волокно
7	100	6,3 } Ацетилирование	2:64:1	10	140	1,74	1,70
20	100		2:64:1	10	138	1,42	1,70
7	100	6,3 } Бутирирование	2:64:1	10	140	1,40	1,34
20	100		2:64:1	10	139	0,88	1,34

сравнению с исходным волокном. Самое большое влияние оказывает длина введенного заместителя (рис.3). Приблизительно при одной и той же степени замещения ацетилированные образцы имеют в 2 раза, пропионилированные в 5-8 раз, бутирилированные в 10-15 раз большую прочность, чем у исходного волокна.

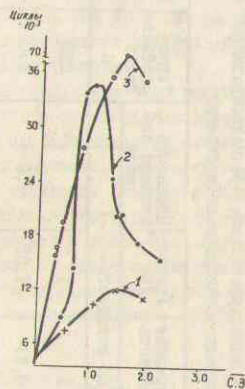


Рис.3. Зависимость прочности к двойным изгибам частично ацилированных волокон от степени замещения. 1 - ацетилирование, 2 - пропионилирование, 3 - бутирилирование. Катализатор - ацетат, пропионат и бутират калия соответственно.

Разрывные нагрузки частично ацетилированных и пропионилированных образцов для всех степеней замещения больше, чем у исходного волокна. Для частично бутирилированных производных до степеней замещения около 1,0 разрывные нагрузки больше, чем у исходного волокна, затем с возрастанием степеней замещения уменьшаются. Разрывная прочность эфиризованных волокон с увеличением степени замещения уменьшается из-за уменьшения метрического номера волокна.

С увеличением длины ацила, введенного в целлюлозу, удлинение волокнистых образцов возрастает.

Таблица 5

Оптимальные свойства частично ацилированных волокон со степенями замещения I,0-I,5, I,0-I,3, I,0-I,2 для ацетилованных, пропонилованных и бутури-лированных образцов соответственно

Исследуемый образец	Разрывная нагрузка	Номер	Разрывная прочность	Удлинение	Прочность к двойным изгибам	Термо-стабильность, °C	Плотность г/см ³	Иглоок. %
Исходное волокно: частично ацетилованное частично пропонилованное частично бутурилованное	I	I	I	I	I	203	1,5350	11,5
	I,07	0,7	0,83	I,08	2,0	230	1,4330	6,0
	I,07	0,74	0,80	I,08	5-8	225	1,3830	4,6
	I,0	0,82	0,79	I,1	10-15	220	1,3770	3,3

Настоящее исследование позволило нам использовать такие условия синтеза, при которых можно получить частично ацилированные волокна с определенными заданными свойствами за 5-10 минут реакции. Наибольший интерес представляет возможность получения частично ацилированных волокон средних степеней замещения, которые сочетают положительные свойства вискозных волокон, положительные свойства сложных эфиров и приобретают свойства бактериальной устойчивости и большой прочности к двойным изгибам (таблица 5).

В результате исследования было показано, что свойства эфиров зависят не только от степени замещения и длины введенного радикала, но и способа введения катализатора в реакцию. Особенно значительно снижались прочность и некоторые другие свойства (например, прочность к двойным изгибам) эфиров, предактивированных только раствором катализатора, по сравнению с исходными образцами и волокнами, синтезированными с катализатором в смеси. По-видимому, мочевины, кроме активирующего действия предотвращает деградацию волокон при этерификации и оказывает пластифицирующее действие на структуру волокна.

Выводы

1. Установлены оптимальные условия активации и последующего частичного ацилирования вискозного штапельного волокна с полным сохранением волокнистой структуры.
2. Показано, что при парофазном ацетиловании концентрация катализатора и степень замещения образцов находятся в прямой зависимости, а сорбционная способность исходных волокон в отношении CH_2COOK уменьшается с увеличением концентрации мочевины в растворе.
3. Небольшое содержание CH_2COOK на волокнах в сочетании с активацией их водными растворами мочевины различной концентрации позволяет получать однородные (по крашению) частично ацетилированные волокна в большом ряду степеней замещения парофазным методом.

4. Наиболее выгодными свойствами по сравнению с исходным обладают образцы средней степени замещения I,0-I,2 (парофазный метод).

5. При исследовании зависимости степени замещения частично ацилированных волокон от времени реакции установлено, что в мягких условиях ацилирования при 140° с катализатором CH_3COOK и с ангидридами, содержащими $\sim 2\%$ кислоты, скорость ацилирования составляет следующий ряд: ацетилирование > бутирирование > пропионилирование.

6. Использование в реакциях ацилирования солей калия соответствующих ангидридов кислот приводит к нормальному ряду зависимости скорости реакции от длины вводимого заместителя: ацетилирование > пропионилирование > бутирирование.

7. Проведение реакций при температуре кипения ангидридов без примеси кислот изменяет скорости ацилирования в ряду: бутирирование > ацетилирование > пропионилирование.

8. При обычном содержании кислот в ангидридах ($\sim 2\%$) при температуре 140° самые высокие степени замещения волокон достигаются за 10-15 минут. Приводится объяснение причин замедления реакций во времени.

9. Тормозящее действие кислоты в соответствующем ангидриде проявляется после полного связывания щелочного катализатора в аддитивную соль.

10. Показано, что аддитивные соли $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{ICH}_2\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK} \cdot \text{ICH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ являются активными катализаторами реакций ацилирования в большом диапазоне температур. Соль $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOK} \cdot \text{ICH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ катализирует реакцию только при температуре кипения масляного ангидрида.

11. Побочные продукты - амиды и аммонийные соли карбоновых кислот, образующиеся в процессе ацилирования со щелочным катализатором преактивированных мочевиной вискозных волокон - являются активаторами реакции.

12. Изменение величины Δn^2 волокон, активированных мочевиной, является косвенным доказательством способности мочевины к разрыву водородных связей и образованию новых в целлюлозе.

13. При сравнении механических свойств частично ацилированных волокон показано, что мочевины оказывает пластифицирующее действие на волокно в отличие от CH_3COOK , нанесенного на волокно.

14. Лучшими физико-механическими свойствами, по сравнению с исходными волокнами, обладают образцы средних степеней замещения: I,0-I,5, I,0-I,3, I,0-I,2 частично ацетилированные, пропионилированные и бутирилированные соответственно.

15. Прямолинейная зависимость величин двойного лучепреломления и плотности от степени замещения частично ацилированных образцов является доказательством макротомогенного течения реакции, начиная со степени замещения 0,6-0,8.

16. Данные по ацилированию гидролизованного волокна и изменение величин плотности показывают, что при малых степенях замещения (до $\sim 0,6$) начальное реагирование проходит в аморфных областях структуры волокна.

17. Из изменения величин двойного лучепреломления и плотности следует, что по мере увеличения длины ацила ориентация волокна нарушается в большей степени, в то же время реакция протекает более неоднородно.

18. При одной и той же степени замещения частично ацетилированные образцы обладают в 2 раза большей прочностью к двойным изгибам, пропионилированные в 5-8 раз и бутирилированные в 10-15 раз по сравнению с исходными волокнами.

Основные результаты диссертации были доложены на X, XIII и XIV научных конференциях ИВС АН СССР (Ленинград, 1963-1967 гг.), на II и III Всесоюзных научно-технических совещаниях по химии и технологии производных целлюлозы (Владимир, 1966-1969 гг.).

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Е.А.Абрамова, О.Я.Буфетчикова, Ж.прикл.хим., 34, 416, (1961).

2. Е.А.Абрамова, О.Я.Буфетчикова, Н.П.Никитина, Ж.прикл.хим., 34, 2746 (1961).

3. Е.А.Абрамова, О.Я.Буфетчикова, Э.Б.Федорова, Л.О.Семенова. Авторское свид. № I79876 от 29.II.1965 г.
4. Е.А.Абрамова, О.Я.Буфетчикова, Л.О.Семенова. Ж.прикл.хим., 39, 2774 (1966).
5. О.Я.Буфетчикова, Е.А.Абрамова. Ж.прикл.хим., 4I, 55I, (1968).
6. Е.А.Абрамова, О.Я.Буфетчикова, Л.О.Семенова, Е.И.Шульгин. Cellulose Chem.Technol., 2, 4, 413 (1968).
7. Е.А.Абрамова, В.Н.Никитин, Е.И.Шульгин, Н.В.Михайлова, О.Я.Буфетчикова. Сб.Химия и технология производных целлюлозы, Владимир, 1968 г., стр.226.
8. Е.А.Абрамова, О.Я.Буфетчикова, Ю.А.Мельцер, Cellulose Chem.Technol., 2, 5, 485 (1968).
9. Е.А.Абрамова, О.Я.Буфетчикова, Ю.А.Мельцер, Е.И.Шульгин. Сб.Химия и технология производных целлюлозы, Владимир, в печати.
10. Е.А.Абрамова, О.Я.Буфетчикова, Ю.А.Мельцер. Ж.прикл.хим., в печати.