

**ПРИВИВКА НЕКОТОРЫХ МОНОМЕРОВ К НАТУРАЛЬНОМУ
ШЕЛКУ И КАПРОНУ ПРИ ПОМОЩИ γ -ЛУЧЕЙ**

***C. A. Азимов, X. У. Усманов, Н. В. Кордуб,
С. И. Слепакова***

Ионизирующие излучения дают возможность получить привитые сополимеры благодаря созданию в макромолекулах «активных центров», способных реагировать с окружающими молекулами мономера [1]. В настоящей работе проведена прививка акрилонитрила и стирола к натуральному шелку и капрону при помощи γ -лучей.

Предварительное облучение натурального шелка и капрона в среде кислорода с последующей температурной обработкой их акрилонитрилом не привело к положительным результатам — вес образцов волокна не изменился и не наблюдалось образования перекисных или гидроперекисных групп, устойчивых в течение достаточно длительного времени, которые могли бы служить «активными центрами».

Прививка была осуществлена путем погружения волокна в раствор мономера и последующего облучения его γ -лучами. Облучение проводили в водозащитной γ -установке с источником Co^{60} активностью 1350 кюри. После облучения волокно тщательно промывали диметилформамидом для удаления гомополимера, образец высушивали и взвешивали. Наблюдалось увеличение веса образцов, причем величина привеса оказалась несколько различной при одинаковой дозе облучения (таблица). Эффективность процесса определяется тем, насколько хорошо смачивается волокно раствором мономера.

Как видно из данных таблицы, лучшим растворителем для акрилонитрила в целях прививки его к шелку является вода, так как водный раствор лучше всего смачивает шелк. В дальнейшем для прививки был использован насыщенный (7,2%-ный) водный раствор акрилонитрила.

Для прививки к капрону хорошим растворителем для акрилонитрила являются вода и этиловый спирт. Привес в этом случае составляет в среднем 24%. Для прививки стирола лучшим растворителем является этиловый спирт. При растворении стирола в бензоле, эфире и ацетоне провести прививку не удалось. Не удалось привить и чистый стирол ввиду плохого смачивания им шелка и капрона.

Далее были выбраны оптимальные дозы облучения:

Средний привес (%) . . .	2,8	4,0	11,2	13,6	23,0	22,0	22,6	21,3
Дозы облучения, рентгены	$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$

Эффективность прививки акрилонитрила к натуральному шелку

Концентрация раствора акрилонитрила, %	Растворитель	Средний привес (в %) при дозе облучения $1 \cdot 10^6$ рентген
7	Метиловый спирт	7,5
7	Этиловый спирт	7,9
20	То же	17
7	Вода	23
7	Эфир	6
7	Ацетон	—

Из приведенных данных видно, что оптимальной дозой облучения можно считать $1 \cdot 10^6$ фер. Дальнейшее увеличение дозы не приводит к увеличению привеса.

Для доказательства наличия процесса прививки, т. е. введения в натуральный шелк и капрон новых химических групп, были исследованы инфракрасные спектры полученных образцов. Работу проводили на инфракрасном спектрометре ИК-12 с автоматической записью на бумаге (призма NaCl). Для получения инфракрасного спектра поглощения исследуемое волокно измельчали и растирали с гексахлорпропиленом. Результаты приведены на рис. 1.

На рис. 1, а приведен спектр натурального шелка, обработанного раствором

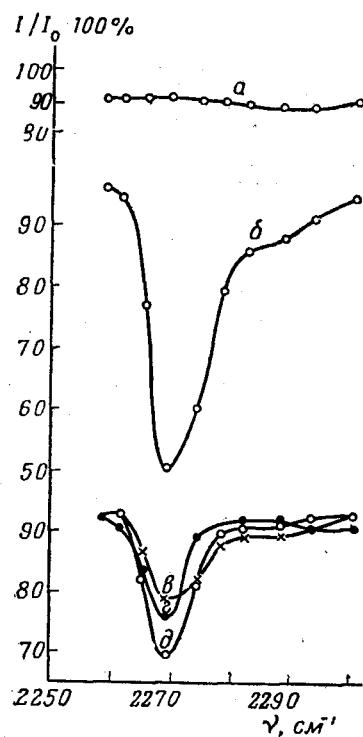


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения:
а — натурального шелка; б — нитрона;
в, г, д — привитого шелка

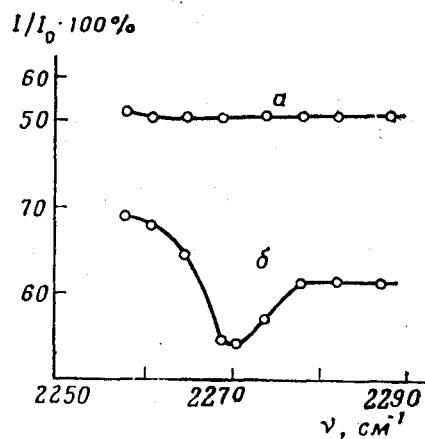


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения:
а — капрона; б — привитого капрона

акрилонитрила без облучения и промытого диметилформамидом. Для сравнения (рис. 1, б) помещен спектр поглощения полиакрилонитрильного волокна нитрона. В спектре нитрона имеется полоса с частотой 2270 см^{-1} , характерной для связи $\text{C} \equiv \text{N}$ [2]. В спектре сополимера шелка и акрилонитрила (в, г, д) наблюдаются также полосы с частотой 2270 см^{-1} . Спектры на рис. 1 (в, г, д) соответствуют привесу 9; 12,4 и 24,9% соответственно. Глубина минимума тем больше, чем выше привес, хотя метод препарирования волокна не позволяет получить строго количественные результаты.

Из рис. 1 видно, что благодаря прививке в натуральный шелк вводятся новые группы, в частности группа $\text{C} \equiv \text{N}$. Эта группа химически связана с волокном и не исчезает при тщательной промывке волокна диметилформамидом. На рис. 2 приведены инфракрасные спектры поглощения капрона (2, а) и привитого сополимера капрона и акрилонитрила (2, в) с привесом 15%. Данные рис. 2 также свидетельствуют о введении в капрон $\text{C} \equiv \text{N}$ -группы вследствие прививки к нему акрилонитрила.

Прививку акрилонитрила проводили на шелке-сырце, отваренном шелке и на шелковой ткани. Шелк-сырец после прививки плохо отваривает-

ся в растворе олеинового масла. Натуральный шелк после прививки перестает растворяться в медноаммиачном растворе. Привитый шелк растворяется в концентрированной серной кислоте при нагревании в течение 1 часа при 50° и вязкость этого раствора возрастает от 25,5 сантипуаза для непривитого образца до 31 для образца, содержащего 24% полиакрилонитрила.

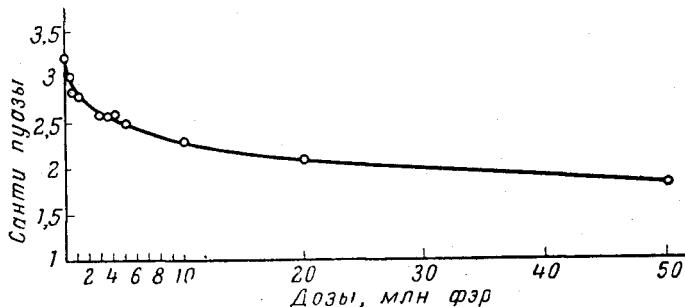


Рис. 3. Изменение вязкости растворов фиброна в зависимости от дозы облучения

Однако по этим данным нельзя еще сделать заключение о том, введена ли новая группа в главную цепь или в боковую цепь фиброна шелка.

Для того чтобы выяснить механизм прививки, предварительно следует выявить изменения, которые претерпевает фиброн в действии γ -лучей. Было установлено, что при облучении шелка в присутствии кислорода воздуха происходит уменьшение вязкости медноаммиачного раствора

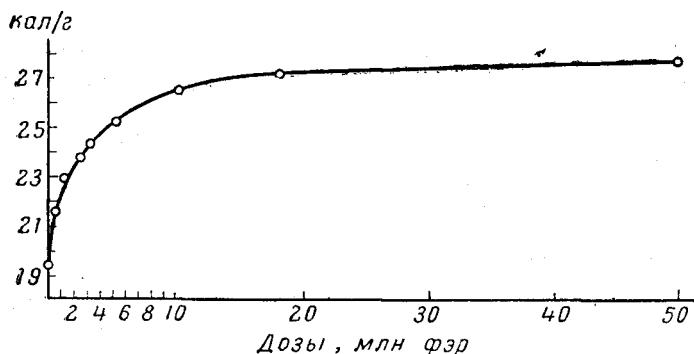
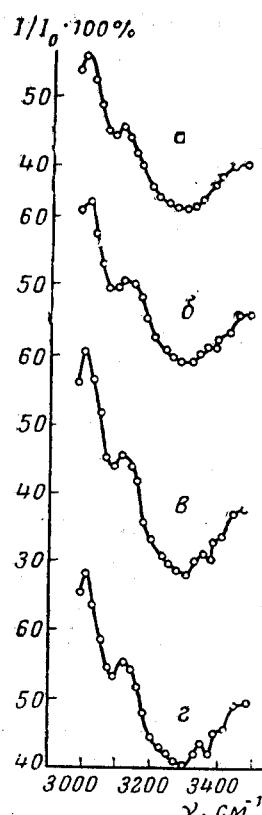


Рис. 4. Изменение теплоты смачивания фиброна в зависимости от дозы облучения

фиброна с увеличением дозы облучения (рис. 3). Это свидетельствует о разрыве главных цепей фиброна. Были определены интегральные теплоты смачивания шелка, облученного различными дозами γ -лучей, и установлено, что происходит увеличение теплот смачивания при повышении дозы облучения (рис. 4). Это свидетельствует об уменьшении плотности упаковки макромолекул фиброна.

Известно, что при изучении изменений свойств волокна следует учитывать наличие в нем водородных связей. В инфракрасных спектрах поглощения фиброна шелка были обнаружены полосы 3080 и 3300 см^{-1} , характеризующие валентные колебания групп $\text{CO}-\text{NH}$ вытянутых полипептидных цепей, участвующих в образовании водородных связей в *циклических* и *транс-положениях* в пептидных группах [3].

В спектре натурального шелка нет полосы с частотой 3415 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию свободной пептидной группы CO — NH. В спектре необлученного шелка нами были обнаружены полосы с частотой 3080 и 3300 см^{-1} , отвечающие водородным связям в *цикло*- и *транс*- положениях у пептидных групп (рис. 5). При облучении шелка высокими дозами γ -лучей водородные связи сохраняются.



При облучении большими дозами образцы проявляют слабое поглощение при частоте 3370 см^{-1} , которое, возможно, соответствует частичному разрушению водородных связей и появлению свободной CO — NH-группы. Однако этот вопрос требует дополнительного изучения, так как поглощение очень незначительно и водородные связи сохраняются в шелке даже при дозе облучения $1 \cdot 10^6$ рентген.

Выводы

Проведена прививка акрилонитрила и стирола к натуральному шелку и капрону при помощи γ -лучей и показано, что лучшим растворителем при прививке акрилонитрила является вода, при прививке стирола — этиловый спирт. Оптимальной является доза облучения $1 \cdot 10^6$ рентген. Инфракрасные спектры свидетельствуют о введении в макромолекулы шелка и капрона C ≡ N-группы с

Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения необлученного и облученного шелка:
а — шелк контрольный; б — шелк облученный, доза $1 \cdot 10^7$ рентген;
в — то же, доза $5 \cdot 10^7$ рентген;

частотой 2270 см^{-1} . Водородные связи с частотами 3080 и 3300 см^{-1} сохраняются в шелке при высоких дозах облучения.

Физико-технический институт
Институт химии полимеров АН УзССР

Поступила в редакцию
8 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Шапиро, Сб. Химия и технология полимеров, 1958, № 3, 3.
2. О'Соннор, Dutre Text. Res. Journ., № 5, 1958.
3. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, О. А. Клюева, Ж. физ. химии, 30, 1531, 1956.

THE GAMMA-RAY INDUCED GRAFTING OF SOME POLYMERS ONTO NATURAL SILK AND CAPRON

S. A. Azimov, Kh. U. Usmanov, N. V. Kordub, S. I. Slepakova

Summary

Grafting of acrylonitrile and styrene onto natural silk and capron has been accomplished by irradiating the polymer immersed in a solution of the monomer. The optimal conditions for the grafting process have been established. Analysis of the infrared absorption spectra indicates that the CN-group has been incorporated in the silk and capron; the hydrogen bonds of the groups — CO — NH — being preserved. It has been shown that as a result of irradiation of silk in air breakdown of the main fibroin chain and loss in packing density of the macromolecules take place.