

Аминопроизводные ДФФЦ. К 1 г ДФФЦ ($\gamma = 159$) приливали 50 м.л. абсолютного ДМФ и добавляли соответствующий амин из расчета 5 молей на одну эфирную группу. Реакцию проводили при 120° в течение 10—50 час. Волокнистый продукт реакции переносили в 5%-ный водный раствор аммиака, отфильтровывали, промывали на фильтре несколько раз 5%-ным раствором аммиака, а затем водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и экстрагировали метанолом в течение 80 час.

Выводы

1. Исследована возможность использования дифенилfosфата целлюлозы в качестве алкилирующего реагента в реакции нуклеофильного замещения при синтезе нитродезоксипроизводных целлюлозы и N-алкил-(арил)замещенных аминодезоксицеллюлозы.

2. Показана возможность замещения дифенилfosфатных групп при действии различных нуклеофильных реагентов (NaNO_2 , амины алифатического, алициклического и ароматического ряда).

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
31 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 154, 1962.
2. Ю. Г. Кряжев, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 48.
3. P. S. Scherger, J. M. Field, Rayon Text. Monthly, 22, 607, 1941.
4. Л. С. Следкина, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 199, 1965.
5. А. И. Поляков, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 3, 1027, 1961.
6. Ю. А. Юлдашев, Г. С. Цветко, Докл. АН УзССР, 22, 32, 1965.
7. Умэй-янь, Диссертация, 1962.
8. N. Koglbush, R. A. Smilcy, R. K. Blackwood, D. S. Iffland, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6269, 1955.
9. Н. Холмурадов, Ю. С. Козлова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технологии, 9, 470, 1966.
10. Н. Холмурадов, Ю. С. Козлова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 1089, 1966.
11. V. Klark, G. Todd, J. Chem. Soc., 1950, 2028.
12. Н. В. Михайлов, Т. Т. Страшнова, Г. Н. Терехова, Химич. волокна, 1963, № 4, 66.
13. N. Koglbush, H. O. Larson, R. K. Blackwood, J. Amer. Chem. Soc., 78, 7, 1956.
14. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеенко, Практикум по химии углеводов, Росиздат, 1963, стр. 43.

УДК 678.742:678-43:678.01:53

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИВИВКОЙ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

*Н. Х. Файзи, Н. А. Словохотова, Е. П. Данилов,
А. И. Еуриленко, В. Л. Карпов*

Прочность полимерных волокон определяется в большой степени их высокой ориентацией [1, 3]. Поэтому при модификации высокоориентированных волокон в первую очередь необходимо исследовать структуру и степень ориентации исходного полимера и привитого слоя. Эти вопросы еще мало освещены в литературе. Можно указать только работы [4—6], в ко-

торых установлено, что при полимеризации мономера из газовой фазы на ориентированных волокнах образуются также ориентированные цепи привитого сополимера.

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии исследована структура ориентированных полипропиленовых волокон, на которые были привиты полистирол и полиакрилонитрил.

Методика эксперимента

Опыты проводили с высокоориентированным полипропиленовым (ПП) волокном. Диаметр волокна $\sim 32 \text{ мк}$, степень кристалличности, определенная рентгенографическим методом, составляла около 35%. В качестве прививаемых мономеров использовали стирол и акрилонитрил. Синтез привитых сополимеров проводили методом предварительного облучения волокон в вакууме у-лучами Co^{60} с последующей выдержкой их в парах мономера. Детали методики описаны в работе [7].

Количество привитого полимера ΔP (в % от веса исходного волокна) зависит от дозы облучения и длительности выдержки волокон в парах мономера.

ИК-спектры волокон были записаны на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-10. Образцы волокнистых материалов готовили в виде таблеток с KBr.

Для исследования ориентации полимеров были записаны ИК-спектры в поляризованном свете, используя поляризационную приставку ИПП-12.

Получение ориентированных образцов волокнистых материалов основано на методике, изложенной в работе [8]. Моноволокна исследуемых полимеров наматывали параллельно на специальной рамке, образуя «пластинку». Качество укладки контролировалось бинокулярным микроскопом. Для устранения рассеянного волокном света образцы покрывали иммерсионной жидкостью.

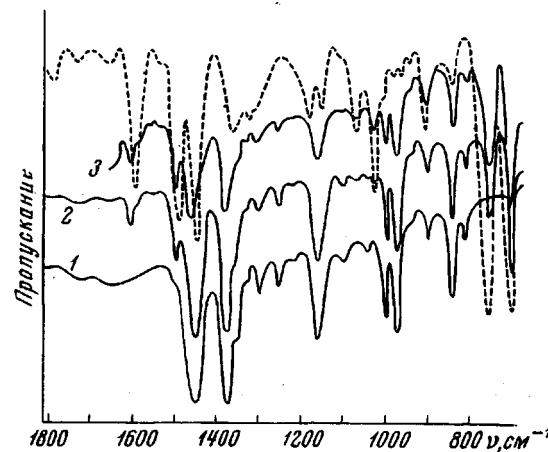


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и модифицированного прививкой стирола (19 (2) и 31 (3) вес. %) ПП волокна (сплошные линии — образцы в виде таблеток с KBr; пунктир — пленка полистирола толщиной $\sim 20 \text{ мк}$)

Описанная методика дает результаты, усредненные по большому числу моноволокон одновременно, что существенно для получения правильных результатов, поскольку привитой полимер образуется неравномерно по волокну. Колебания в диаметре привитых волокон по длине видны даже в оптическом микроскопе (при достаточно больших ΔP).

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены ИК-спектры исходных и модифицированных прививкой ПП волокон. Видно, что относительная интенсивность полосы поглощения при 996 см^{-1} , ответственная за кристаллическое состояние полимера [9], сохраняется при прививке на него другого полимера. Параллельно были проведены опыты по прививке стирола на ПП пленку толщиной 35 мк . В этих опытах исключаются ошибки, возможные при таблетировании волокон в KBr. Из сравнения спектров ПП пленки до обработки (кривая 1, рис. 2) и этой же пленки после прививки на нее 32% стирола (кривая 2, рис. 2) ясно, что кристалличность полимера — подложки не изменяется. Результаты рентгенографического анализа совпадают с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии.

При исследовании поляризационных ИК-спектров ПП волокон с привитым полистиролом (рис. 3) замечено, что не только кристалличность, но и ориентация молекулярных цепей полипропилена остается неизменной. Отсюда следует вывод, что прививка идет только в аморфных частях

полимера, и одновременно не изменяется взаимная ориентация кристаллитов полимера. Таким образом, прививка стирола на ориентированной полипропилен носит гетерогенный характер [10—14]. Однако изучение системы полипропилен — полистирол при помощи поляризационной ИК-спектроскопии не отвечает на вопрос об ориентации самого привитого слоя, так как получающийся при этом атактический полистирол [15] не дает картину четкого инфракрасного дихроизма. Для решения этой задачи нами рассмотрена система полипропилен — полиакрилонитрил, спектры которой приведены на рис. 4. Полоса поглощения при 2240 см^{-1} , ответственная за валентные колебания связи $\text{C}\equiv\text{N}$ привитого слоя, проявляет σ -дихроизм, характерный для ориентированного полиакрилонитрила [16], что указывает на ориентированное состояние синтезированного слоя.

Дихроизм полосы поглощения при 2240 см^{-1} проявляется даже при 137 вес. % привитого слоя; дихроическое отношение равно 0,9 и 0,83 для 50 и 137 вес. % привитого слоя, соответственно, т. е. и при значительных ΔP сохраняется ориентирующее действие полимера — подложки.

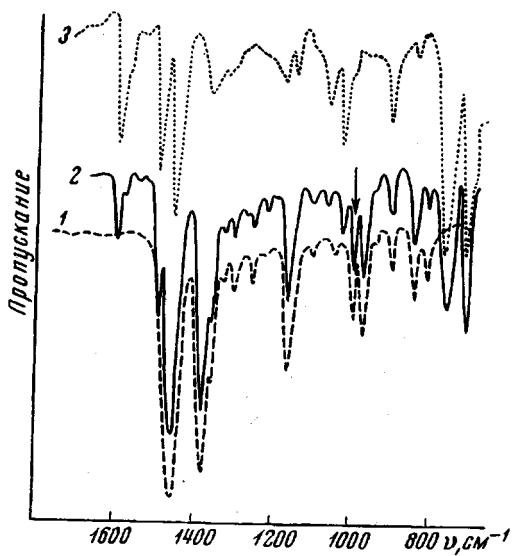


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1), модифицированного прививкой 32 вес. % стирола (2) ПП волокон и пленки полистирола толщиной 20 $\mu\text{м}$ (3)

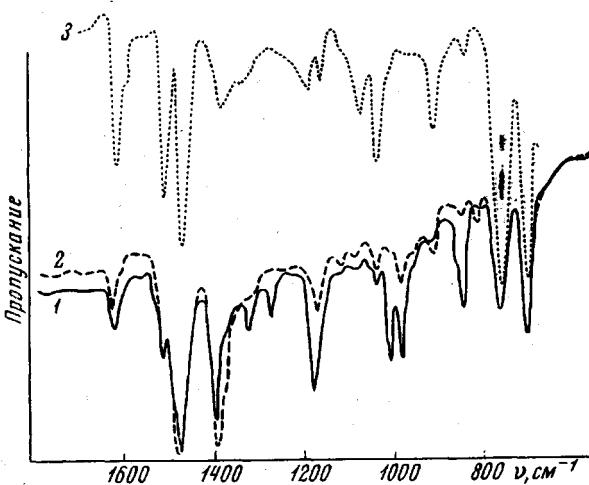


Рис. 3. Поляризационные ИК-спектры модифицированного ПП волокна:

1 — электрический вектор излучения параллелен оси вытяжки волокна; 2 — электрический вектор излучения перпендикулярен оси вытяжки; 3 — пленка полистирола толщиной $\sim 20 \mu\text{м}$

Использованная методика синтеза привитого полимера обеспечила предельно достижимое равномерное распределение привитых цепей по сече-

нию волокна. Следовательно, привитые цепи образовались при непосредственном контакте с ориентированными структурами полипропилена, на

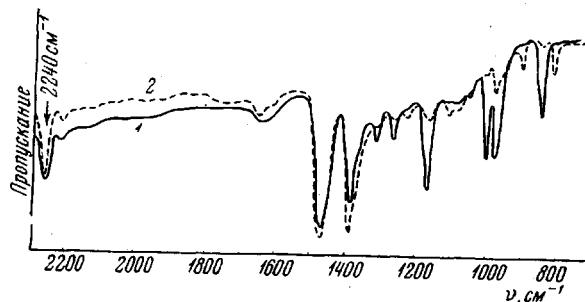


Рис. 4. Поляризационные ИК-спектры ПП волокна, модифицированного прививкой 137 вес.% акрилонитрила:

1 — электрический вектор излучения параллелен оси вытяжки волокна; 2 — электрический вектор излучения перпендикулярен оси вытяжки

которых сорбировался мономер. Это обеспечило оптимальные условия для проявления ориентирующего действия подложки на структуру синтезируемого полимера.

Выводы

1. Прививка стирола и акрилонитрила на ориентированные волокна и пленки полипропилена происходит в аморфных областях полимера и на поверхности кристаллитов, не изменяя их структуру; причем, не изменяется также ориентация молекулярных цепей основного полимера.

2. Подтверждено ориентирующее влияние цепей основного полимера на рост цепей прививаемого полимера.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, изд-во «Мир», 1964.
2. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 147, 1962.
3. Н. Л. Тутаева, Диссертация, 1965.
4. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттергень, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
5. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
6. А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, 144, 382, 1962.
7. А. В. Власов, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, 161, 857, 1965.
8. R. Holliday, Nature, 163, 602, 1949.
9. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 115, 552, 1957.
10. J. K. Rieke, G. M. Hart, F. L. Saunders, J. Polymer Sci., C4, 589, 1963.
11. E. E. Magat, J. K. Miller, D. Tanner, J. Zimmerman, J. Polymer Sci., C4, 615, 1963.
12. В. В. Коршак, Д. Я. Цванкин, С. П. Круковский, Докл. АН СССР, 146, 1347, 1962.
13. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 292, 1961.
14. F. Akiga, K. Masao, J. Appl. Polymer Sci., 10, 127, 1966.
15. K. Masao, M. Hiroshi и др. РЖХим., 1966, 5C148.
16. C. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., 31, 513, 1958.