

**ПРИВИВКА РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ НА ПЛЕНКИ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО
ОБЛУЧЕНИЯ**

И. Санто, К. Гал

С целью уменьшения водопроницаемости пленок на основе поливинилового спирта (ПВС) нами было проведено изучение прививки различных мономеров на пленки ПВС под действием облучения рентгеновскими лучами.

Экспериментальная часть

Применяемый в настоящей работе полимер ПВС (мол. вес $1 \cdot 10^5$) имел остаточное содержание ацетатных групп 0,12%. Изготовленные пленки ПВС высушивали над пятиокисью фосфора, взвешивали и после измерения их поверхности погружали в дилатометрические ампулы. После добавления раствора метанол — мономер ампулы дегазировали при температуре жидкого воздуха, потом запаивали в атмосфере чистого азота. После установления равновесного набухания образцы подвергали облучению. Облучение проводили при температуре 40° на рентгеновском аппарате типа «Стабиль-250», работающем в режиме 200 кВ — 15 мА. Скорость дозы составляла 10 рентген/сек. Периоды облучения в 10 мин. сопровождались периодами «темной реакции» в 110 мин. По окончании облучения пленки подвергали экстракции (в ацетоне или в бензole) до постоянного веса. Экстракцию проводили в течение 100—150 час. Затем пленки высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Результаты опытов и их обсуждение

Для предварительных опытов были использованы чистые мономеры без каких-либо добавок. В случае стирола и метилметакрилата (ММА) при суммарной дозе облучения в $2 \cdot 10^5$ рентген степень прививки достигала 5—10%. Было установлено, что при такой небольшой степени прививки водорастворимость пленок ПВС в существенной мере уменьшается. В случае винилацетата и акрилонитрила при данных условиях прививка не наблюдалась.

Ввиду того что в применяемых нами мономерах пленки ПВС не набухают, то для обеспечения взаимодействия между молекулами мономеров и пленкой были подобраны различные растворители. В случае MMA для этой цели наиболее подходящим веществом оказался метанол. Согласно результатам предварительных опытов максимальная степень набухания пленок ПВС в метаноле не превышает 20%, однако при этом степень прививки сильно повышалась.

Было замечено, что после прекращения облучения процесс полимеризации продолжается. По-видимому, этот пост-эффект обусловлен темновыми реакциями прививки. Также было установлено, что скорость полимеризации (гомополимеризация + привитая полимеризация) линейно зависит

от времени облучения (рис. 1). Более крутые участки кривой *a* на рис. 1 соответствуют периодам облучения, а более пологие — темновой реакции. Согласно результатам измерений, представленным кривой *b*, в равные периоды облучения образуются одинаковые количества полимера.

В ряде опытов изучалось влияние концентрации метанола на выход полимеров. Результаты этих опытов приведены на рис. 2. Из экспериментальных данных следует, что количество привитого полимера незначительно до концентраций метанола в 40 мол. %. При повышении концентрации метанола выход полимера резко возрастает, достигая максимума при 50 мол. %. Дальнейшее увеличение доли метанола в системе приводит к линейному уменьшению степени прививки.

На рис. 3 показаны фотоснимки исходной и привитых пленок, полученных при различных концентрациях метанола (для лучшей видимости пленки были окрашены красителем типа «Цибакет — шарлах 2Б»).

В ряде случаев растворимость привитых пленок проверяли в воде и в диметилформамиде, являющимся общим растворителем как для ПВС так и для ПММА. Было найдено, что 100-часовая экстракция водой не

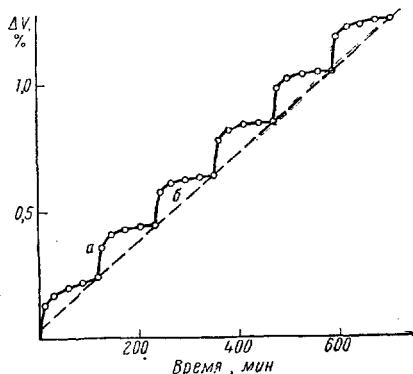


Рис. 1. Зависимость относительного изменения объема от времени облучения ($t = 40^\circ$, скорость дозы = 10 рентген/сек.)

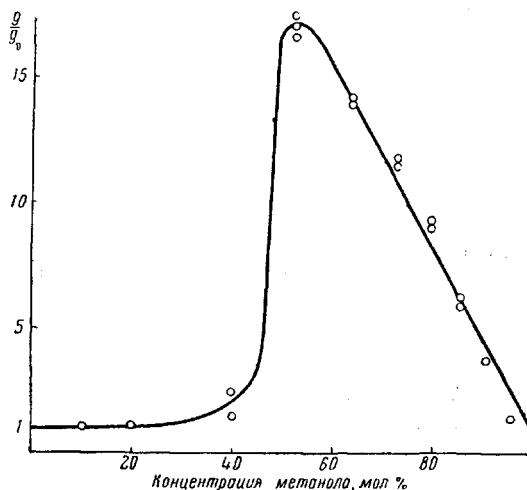


Рис. 2. Зависимость относительного веса облученной пленки ПВС от концентрации метанола

Суммарная доза облучения $4 \cdot 10^4$ рентген; g — вес облученной; g_0 — вес необлученной пленки

приводит к изменению веса пленки, в то время как в диметилформамиде за 10 час. экстракции пленки полностью растворяются. Последний факт, по-видимому, свидетельствует о том, что пленки не имеют трехмерных структур.

Основным результатом настоящего исследования является получение высокой степени прививки, достигнутой при дозах облучения на два порядка ниже тех доз, которые приводятся в последних сообщениях [1, 2]. Наличие оптимальной концентрации метанола, по-видимому, нельзя объяснить только одним явлением набухания.

В дальнейшем намечено проведение детального исследования кинетики прививки на примерах различных мономеров, а также выяснение связи между структурой и физическими свойствами привитых на ПВС полимеров.

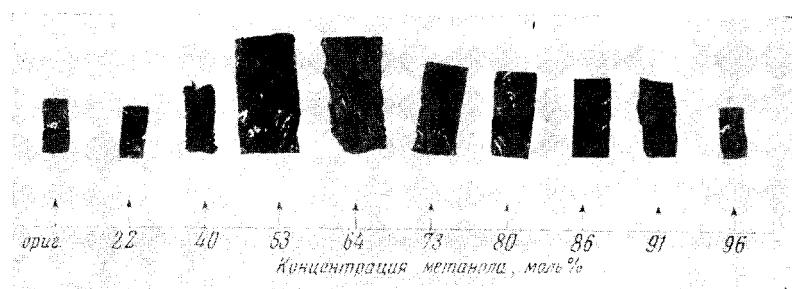


Рис. 3. Привитые пленки ПВС при различных концентрациях метанола

Выходы

Изучалась прививка метилметакрилата (ММА) на пленки поливинилового спирта (ПВС) при низких дозах облучения ($4 \cdot 10^4$ рентген). Было установлено, что в случае MMA концентрация метилового спирта, применяемого в качестве растворителя, оказывает сильное влияние на степень прививки. Найдено, что существует такая оптимальная концентрация метанола, при которой уже небольшие дозы облучения приводят к резкому увеличению степени прививки.

Центральный исследовательский
институт химии АН Венгрии

Поступила в редакцию
3 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. X. Усманов, Б. И. Айходжаев, У. О. Азизов, Высокомолек. соед., 1, 1570, 1959.
2. R. K. Graham, M. S. Gluckman, M. J. Kampf, J. Polymer Sci., 38, 417, 1959.

THE GRAFTING OF VARIOUS MONOMERS ONTO POLYVINYLALCOHOL FILMS BY THE ACTION OF X-RADIATION

I. Santo, K. Gal

Summary

The grafting of methylmethacrylate (MMA) onto polyvinylalcohol films (PVA) at low radiation doses ($4 \cdot 10^4$ roentgens) has been investigated. In the case of MMA the concentration of methyl alcohol used as solvent was found to exert a strong influence upon the extent of grafting. An optimal methanol concentration was found at which already low irradiation doses lead to sharp increase in the extent of grafting.