

УДК 661.728.82+678.01:54+678.744

**ПРИВИВКА МЕТАКРИЛАМИДА К ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК
ИЗ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

C. K. Кудрина

Свойства гидрофобного полимера можно в значительной степени изменить путем прививки к нему гидрофильного мономера. Особый интерес представляет возможность изменения свойств поверхности сформировавшейся пленки полимера, например приданье ей постоянных антистатических свойств или увеличение ее восприимчивости к адгезивам.

Известен ряд работ [1—5], посвященных прививке виниловых мономеров к пленкам из целлюлозы и ее производных. Также было показано [6—8], что УФ-лучи, поглощаемые поверхностным слоем полимерной пленки, способны инициировать процесс поверхностной прививки. В этих работах подробно описаны свойства полученных привитых полимеров. Вместе с тем собственно механизм процесса прививки мало изучен.

В настоящей работе, являющейся первым сообщением об исследовании механизма этого процесса, рассматривается процесс прививки гидрофильного винилового мономера к пленке из высокоацетилированной ацетилцеллюлозы.

Методика эксперимента

Облучению подвергали пленки из триацетата целлюлозы с содержанием 60,8% связанной уксусной кислоты, толщиной 0,06—0,08 мм. Пленки готовили нанесением раствора триацетата целлюлозы в смеси метиленхлорид — метanol (9 : 1) на стекло с последующим испарением растворителей. В качестве фотосенсибилизатора в некоторые образцы пленок вводили бензофенон в количестве 3,6 и 9% от триацетата целлюлозы. Пленку высушивали до постоянного веса при 60° и взвешивали. Готовую пленку зажимали в держатель, состоящий из плоского кольца (внутренний диаметр 8 см), и круглой пластины из нержавеющей стали. На пленку наносили водный раствор метакриламида и держатель помещали на водяную баню.

Облучение проводили УФ-осветителем ТНК-700 с мощностью ртутной кварцевой лампы 550 вт. Между образцом и лампой помещали тепловой фильтр. Пленка, покрытая слоем раствора мономера, находилась на расстоянии 5 см от источника излучения. Всю систему помещали в герметичную камеру, в которой поддерживалась концентрация кислорода на заданном уровне при помощи пропускания азота.

Облученную пленку вынимали из держателя, очищали струей дистиллированной воды и помещали на 1 час в воду с температурой 40° для удаления гомополимера метакриламида. После этого пленку высушивали до постоянного веса и определяли привес на единицу облученной поверхности. Далее пленку помещали на 24 часа в смесь метиленхлорид — метanol (9 : 1) для растворения триацетата целлюлозы, не вступившего в сополимеризацию.

Оставшуюся тонкую пленку привитого сополимера высушивали до постоянного веса и определяли ее вес на единицу облученной поверхности исходной пленки; этот вес в дальнейшем мы будем называть весом нерастворимой пленки.

В качестве контрольного опыта измеряли привес пленки после смачивания ее поверхности раствором мономера без облучения.

Привес необлученной триацетатцеллюлозной пленки в 20%-ном водном растворе метакриламида при 50° таков:

Время выдерживания пленки в растворе, мин.	2	5	10	20
Привес после высушивания, $\text{мг}/\text{см}^2$	0	0,01	0,03	0,04
Привес после высушивания, % от исходной пленки	0	0,3	0,9	1,2
Вес нерастворимой пленки, $\text{мг}/\text{см}^2$	0	0	0	0

Как это будет видно из дальнейшего, привес пленки, получаемый выдерживанием ее в растворе мономера, весьма мал по сравнению с привесом, получающимся при облучении пленки. Незначительный привес, имеющий место в этом случае, является очевидно, следствием диффузии мономера в пленку, о чем свидетельствует полная растворимость пленки в смеси метиленхлорид — метанол.

Для проверки влияния облучения УФ-светом в условиях опыта, образцы 20%-ного водного раствора метакриламида помещали в боксы из кварцевого стекла, облучали разное время на расстоянии 5 см от лампы при 50° и затем измеряли вязкость раствора.

Изменение вязкости водного раствора метакриламида при облучении УФ-лучами в отсутствие инициатора и сенсибилизатора приведено ниже:

Время облучения, мин.	0	15	30	45	60
Вязкость раствора, $cP_{\text{зас}}$	1,18	1,19	1,26	1,40	1,88

Как видно из результатов, инициирующее действие УФ-излучения и температура в условиях опыта начинает заметно проявляться только после длительного облучения, значительно превышающего время облучения, применяемое при опытах по прививке.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимость прививки от концентрации фотосенсибилизатора. Образцы пленок с различным содержанием бензофенона подвергали облучению в течение 5 мин. при 50° и толщине слоя раствора мономера на пленке, равной 1 мм. Концентрация водного раствора метакриламида составляла 30 вес. %, что при данной температуре близко к пределу растворимости.

Степень прививки определяли по привесу исходной пленки и по весу нерастворимой пленки, образовавшейся в процессе прививки, который становится более интенсивным с возрастанием концентрации бензофенона.

Зависимость степени прививки метакриламида к поверхности триацетатцеллюлозной пленки от концентрации бензофенона приведена ниже

Концентрация бензофенона, вес. %	0	3	6	9
Привес пленки, $\text{мг}/\text{см}^2$	0,03	0,12	0,32	0,74
% от исходной пленки	0,37	1,60	4,62	10,7
Вес нерастворимой пленки, $\text{мг}/\text{см}^2$	+	0,41	1,05	1,69
% от исходной пленки	+	5,48	15,3	21,2

— Сплошная пленка не образовалась.

Зависимость степени прививки от концентрации мономера и температуры системы. Пленки, содержащие 9 вес. % бензофенона, облучали в течение 5 мин. при различных температурах. Толщина слоя раствора мономера на пленке составляла 1 мм. Концентрация метакриламида изменялась от 5 до 30 вес. %.

В табл. 1 даны результаты этих опытов (средние из трех измерений). Результаты, отличающиеся от среднего значения более чем на 10 %, не учитывались.

При концентрации мономера в растворе ниже 10%, прививка, по-видимому, идет в незначительной степени. Повышение концентрации и температуры приводит к резкому увеличению привеса нерастворимой пленки.

Влияние толщины слоя раствора мономера и времени облучения на прививку. При проведении предварительных опытов наблюдалось неизменство результатов, вызванное, как было установлено, разной толщиной слоя раствора мономера, наносимого на пленку. Поэтому во всех дальнейших опытах толщину слоя раствора выдерживали строго постоянной.

Таблица 1

Влияние температуры и концентрации на степень прививки метакриламида к пленке из триацетата целлюлозы

Концентрация раствора мономера, вес. %	Привес пленки ($\text{мг}/\text{см}^2$) при			Вес нерастворимой пленки ($\text{мг}/\text{см}^2$) при		
	30°	40°	50°	30°	40°	50°
5	0	0	0,02	0	0	+
10	0	0,03	0,10	0	+	0,25
20	0,14	0,18	0,60	0,41	0,56	1,06
30	++	0,52	0,78	++	0,98	1,23

— Сплошная пленка привитого сополимера не образовалась. ++ — Мономер при этой температуре высаживался из раствора.

Проведением прививки на поверхности пленки, содержащей 9% бензофенона, при различной толщине слоя раствора, было показано, что с увеличением этого слоя степень прививки мономера к поверхности пленки

Таблица 2

Зависимость степени прививки от времени облучения и толщины слоя раствора мономера

Время облучения, мин.	Привес пленки на воздухе ($\text{мг}/\text{см}^2$) при толщине слоя (мм)			Вес нерастворимой пленки на воздухе ($\text{мг}/\text{см}^2$) при толщине слоя (мм)			Привес пленки в азоте ($\text{мг}/\text{см}^2$) при толщине слоя (мм)		Вес нерастворимой пленки в азоте ($\text{мг}/\text{см}^2$) при толщине слоя (мм)	
	0,1	1	2	0,1	1	2	1	2	1	2
1	0,155	0,040	0	0,580	0,140	+	0,010	0	0,310	0,090
2	0,260	0,090	0,050	0,710	0,440	0,190	0,152	0,060	0,635	0,213
3	0,253	0,185	0,105	0,760	0,690	0,315	0,241	0,110	0,972	0,470
4	0,276	0,220	0,190	0,748	0,705	0,640	0,290	0,248	1,090	0,700
5	0,270	0,272	0,220	0,753	0,815	0,730	1,430	0,340	2,380	1,160
6	0,232	0,675	0,280	0,775	1,760	1,010	2,780	1,960	3,650	2,830
8	0,265	2,030	1,380	0,742	3,084	2,500	3,250	2,100	4,200	2,950
10	0,268	3,600	2,190	0,762	4,420	3,280	4,270	3,100	5,120	4,110

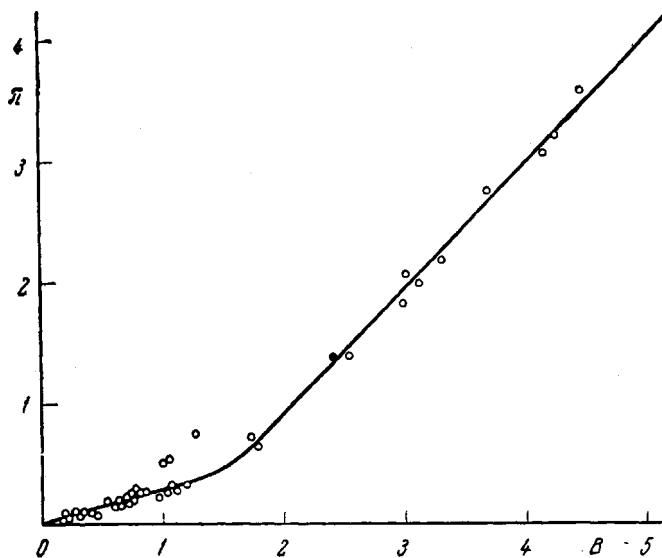
— Сплошная пленка привитого сополимера не образовалась.

уменьшается. Объяснить это явление можно тем, что часть УФ-лучей поглощается слоем раствора мономера, в результате чего уменьшается число свободных радикалов, образующихся на поверхности пленки. Кроме того, возможна конкуренция за свободные радикалы, образовавшиеся на поверхности пленок между кислородом, содержащимся в растворе мономера, и самими молекулами мономера.

Для проверки этих предположений опыты были повторены в атмосфере азота при тех же условиях. Раствор мономера выдерживали в течение 10 час. в среде азота, после чего в течение 30 мин. азот продували через раствор мономера в склянке с нижним тубусом. Прививку проводили в атмосфере азота. Азот, содержащий 0,3% кислорода, пропускали через щелочной раствор пирогаллола и через слой силикагеля.

Из результатов опытов, приведенных в табл. 2, видно, что имеет место некоторое увеличение степени прививки в отсутствие кислорода. Это свидетельствует о том, что конкуренция за свободные радикалы на поверхности пленки между молекулами мономера и растворенного в нем кислорода является одной из существенных причин уменьшения степени прививки при растущей толщине слоя раствора мономера на пленке. Заметное влияние оказывает также поглощение УФ-лучей слоем раствора.

В случае очень тонких слоев раствора мономера на поверхности пленки прививка идет очень быстро и заканчивается в течение 2–3 мин., так как расходуется весь мономер, нанесенный на поверхность.



Зависимость веса нерастворимой пленки привитого сополимера триацетата целлюлозы с метакриламидом от привеса пленки.

Π — Привес пленки, $\text{мг}/\text{см}^2$; B — вес нерастворимой пленки, $\text{мг}/\text{см}^2$

При сопоставлении привеса пленки с весом нерастворимой пленки привитого сополимера во всех приведенных опытах (см. рисунок) экспериментальные точки ложатся достаточно кучно на кривую, характер которой при достижении определенной степени прививки резко меняется. Вначале вес нерастворимой пленки растет значительно быстрее привеса за счет того, что молекулы мономера присоединяются к активным центрам, возникающим на поверхности пленки. После достижения определенной степени прививки, соответствующей очевидно насыщению поверхности пленки, скорость возрастания привеса становится равной скорости роста веса нерастворимой пленки привитого сополимера, т. е. имеет место рост боковых цепей образовавшегося сополимера ацетатцеллюлозы с метакриламидом.

Облучение триацетатцеллюлозной пленки в отсутствие мономера. Образцы пленки подвергали облучению в присутствии бензофенона (9 вес. % от пленки) в среде азота в одинаковых с предыдущими условиях. После облучения пленку подвергали действию дистиллированной воды в течение 2 час. и экстракт титровали 0,1 н. NaOH . По сравнению с параллельно проводимыми опытами с пленкой без бензофенона становится очевидным, что содержание свободной уксусной кислоты в пленках, содержащих фотосенсибилизатор, растет в несколько раз быстрее.

Кислотность триацетатцеллюлозной пленки, облученной УФ-светом в чистом азоте, такова:

Время облучения, мин.	—	0	5	10	20	30	
Количество 0,1 н. NaOH (мл), пошедшее на титрование экстракта из 50 см ² пленки при содержании бензофенона в пленке (%)		0	0,9	2,7	3,9	5,1	5,5
		9	1,1	4,1	8,3	11,2	12,9

Отщепление ацильных радикалов является, вероятно, источником свободных радикалов на поверхности пленки, вызывающих в дальнейшем в присутствии мономера прививку. Работа в этом направлении продолжается.

Выводы

1. Показано, что при облучении триацетатцеллюлозных пленок в присутствии водного раствора метакриламида происходит прививка молекул последнего к поверхности пленки. В результате прививки образуется тонкая поверхностная пленка привитого сополимера, нерастворимая в растворителях, растворяющих индивидуальные гомополимеры.

2. Изучена зависимость скорости прививки от концентрации мономера, концентрации фотосенсибилизатора, температуры и толщины слоя раствора мономера на поверхности пленки.

3. Показано, что в условиях опытов прививка становится заметной только при концентрации мономера в растворе выше 5 вес.%. Степень прививки возрастает с увеличением концентрации фотосенсибилизатора и повышением температуры системы.

4. Показано, что скорость прививки уменьшается с увеличением толщины слоя раствора мономера на поверхности пленки. Причиной этого является поглощение УФ-лучей слоем раствора, а также конкуренция между молекулами кислорода и мономера за свободные радикалы, возникающие на поверхности пленки при воздействии на нее УФ-излучения.

5. Показано, что в начале процесса поверхностной прививки происходит образование химической связи между молекулами мономера и свободными радикалами триацетатцеллюлозы, расположенными на поверхности пленки. После достижения насыщения поверхности преобладающим становится процесс роста боковых цепей.

6. На основании изучения изменения кислотности триацетатцеллюлозных пленок при облучении УФ-лучами предполагается, что свободные радикалы на поверхности пленки возникают в месте отщепления ацильных радикалов.

Химическое предприятие «ВХЗ — Синтезия»
Пардубице ЧССР

Поступила в редакцию
21 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Borunsky, канад. пат., 549110.
2. G. Mino, S. Kaiserman, J. Polymer Sci., 31, 242, 1958.
3. E. E. Magat, D. Tanner, бельг. пат., 546 817, 1955.
4. N. Geacintov, V. Stannet, E. W. Abrahamson, I. I. Hermans, J. Appl. Polymer Sci., 3, 54, 1960.
5. Ю. С. Козлова, А. А. Погадаева, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные. Изд. АН СССР, 1963, стр. 3.
6. G. Oster, G. K. Oster, H. Morason, J. Polymer Sci., 34, 671, 1959.
7. G. Oster, O. Shibata, J. Polymer Sci., 26, 233, 1957.
8. Г. Остер, Г. К. Остер, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция 3, стр. 289.

THE GRAFTING OF METHACRYLAMIDE ONTO CELLULOSE TRIACETATE
BY THE ACTION OF ULTRAVIOLET IRRADIATION

S. K. Kudrna

S u m m a r y

The grafting of methacrylamide onto the surface of a film of cellulose triacetate by the influence of ultraviolet irradiation has been investigated. The dependence of the degree of grafting on the concentrations of the monomer and photosensitizer and on the temperature and duration of the irradiation has been determined. The grafting rate depends also on the thickness of the monomer layer on the film, the partial light absorption by the layer of solution and oxygen dissolved in this solution affecting the process. A two-stage mechanism for the grafting process has been established from a comparison of the gain in weight of the film and the corresponding weight of the film of the grafted-on polymer. It has been suggested that the grafting proceeds at the sites of elimination of the acetyl radicals during the irradiation.
