

УДК 661.728.82+678.01:54+678.744

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРИВИВКИ МЕТАКРИЛАМИДА
К ПЛЕНКАМ ИЗ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

C. K. Кудрина

В проведенном ранее [1] исследовании процесса прививки метакриламида к поверхности пленок из триацетата целлюлозы под влиянием ультрафиолетового излучения было показано, что в результате прививки образуется нерастворимый привитый сополимер в виде поверхностной пленки. На основании изучения изменения кислотности триацетатцеллюлозных пленок при облучении было высказано предположение о том, что свободные радикалы, инициирующие прививку, возникают по местам отщепления ацильных радикалов.

Возникновение свободных радикалов в триацетате целлюлозы возможно также при разрыве глюкозидной связи или отщеплении α -водородного атома от основной цепи. Разрыв глюкозидной цепи в триацетате целлюлозы наблюдается при длине волны поглощаемых УФ-лучей 2480 Å и менее [2]. Разрыв этой же связи в молекуле целлюлозы происходит при 2537 [3] или 2660 Å [4, 5].

Целью настоящей работы является определение длины волны УФ-лучей, которая приводит к образованию достаточно активных свободных радикалов, инициирующих привитую сополимеризацию метакриламида к поверхности пленок из триацетата целлюлозы.

Методика эксперимента

Из триацетата целлюлозы с содержанием 61,9% связанный уксусной кислоты готовили пленки толщиной 0,1 мм нанесением его раствора в смеси метиленхлорида — метанол (9 : 1) на зеркальную подложку. Процессы приготовления раствора, пленкообразования и последующей сушки проводили в атмосфере азота. В качестве фотосенсибилизатора в раствор вводили бензофенон в количестве 9% веса триацетата целлюлозы.

Облучение пленок в присутствии раствора метакриламида проводили УФ-осветителем Тесла ТНК-700 на установке, описанной ранее [1].

Между образцом и осветителем устанавливали оптический фильтр, состоящий из пакета пленок того же состава, что и подвергавшиеся прививке. Изменяя количество пленок перед образцом, меняли общую толщину фильтра, а тем самым и спектральный состав действующего излучения.

В камере, заполненной азотом, рядом с испытуемым образцом помещали также уранил-оксалатный актинометр.

Облученную пленку извлекали из камеры, очищали струей дистиллированной воды и помещали на 16 час. в воду с температурой 40° для удаления гомополимера (метакриламида). После этого пленку высушивали 1 час. при 90° и помещали на 24 часа в смесь метиленхлорида и метанола (9 : 1) для удаления триацетата целлюлозы, не вступившего в сополимеризацию. В обоих случаях растворение проводили при перемешивании электромагнитной мешалкой. Оставшуюся нерастворимую пленку привитого сополимера высушивали до постоянного веса и определяли ее вес на единицу облученной поверхности исходной пленки.

Титрованием актинометрического раствора по общепринятой [6] методике определяли интенсивность облучения на единицу поверхности пленки фильтра. Для проверки характера зависимости прививки от интенсивности облучения применяли ту же аппаратуру и методику, используя, однако, различные типы фильтров. В этой части работы оптический фильтр устанавливали между осветителем и образцом, а также между осветителем и актинометром, т. е. непосредственно измеряли интенсивность облучения образца.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Предварительные опыты подтвердили, что в соответствии с теорией количество привитого сополимера Π прямо пропорционально корню квадратному из интенсивности УФ-облучения пленки:

$$\Pi = A \cdot \sqrt{I_{\text{обл}}}. \quad (1)$$

В случае, когда УФ-лучи предварительно подвергаются фильтрации, их интенсивность на поверхности пленки в соответствии с законом Ламберта — Бера — Бугера равна:

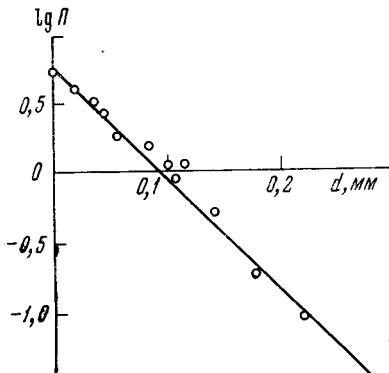


Рис. 1. Зависимость прививки от толщины фильтрующего слоя

На координатах, соответствующих координатам зависимость прививки от толщины фильтрующего слоя должна быть прямолинейной.

Экспериментальные результаты (рис. 1) находятся в полном соответствии с этими соображениями.

Направляющая прямой, соединяющая экспериментальные точки, пропорциональна по уравнению (4) коэффициенту экстинкции фильтрующей пленки для действующей длины волны УФ-лучей; для более точного определения этого коэффициента экспериментальные данные обработали методом наименьших квадратов с учетом того, что прямая не проходит через начало координат. Результаты этой обработки приведены в табл. 1.

Исходя из этих данных, находили направляющую корреляции

$$b_{yx} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = -8,01,$$

постоянную

$$b_0 = \frac{\sum y_i - b_{yx} \sum x_i}{n} = 0,775,$$

коэффициент корреляции

$$p = b_{yx} \cdot \sqrt{\frac{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}} = -0,9999,$$

отклонение от средней величины

$$Sb_{yx} = \sqrt{\frac{1-p}{n-2} \cdot \frac{b_{yx}}{p}} = \pm 0,26.$$

Таким образом, уравнение (4) после подстановки полученных величин принимает вид:

$$\lg \Pi = 0,775 - 8,01 d. \quad (5)$$

Из найденного значения направляющей корреляции b_{yx} вычислили коэффициент экстинкции: $k_\lambda = b_{yx} \cdot 4,606 = 36,89 \pm 1,19$, и из УФ-спектра пленки, применяемой для прививки, находили соответствующую длину волны действующего излучения. Согласно рис. 2 найденное значение k_λ соответствует длине волны 3130–3150 Å.

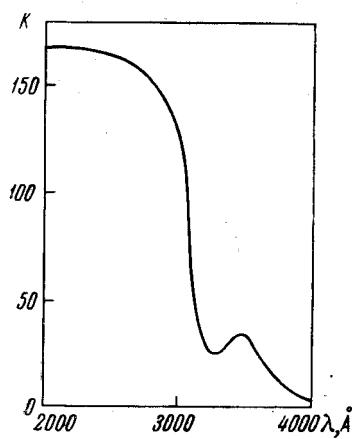


Рис. 2

Рис. 2. УФ-спектр триацетатцеллюлозной пленки, содержащей 9% бензофенона

Рис. 3. Характеристика применявшихся фильтров:

1 — Si-стекло толщиной 2 мм, 2 — ТАЦ-пленка без сенсибилизатора толщиной 0,2 мм, 3 — слой бензола 1 см в кремниевой кювете, 4 — стекло «Кавалиер» толщиной 2 мм, 5 — слой 3 см раствора 46 г $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 14 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды + слой 1 см раствора 5 г кислого фталаата калия в 1 л H_2O

Во второй серии опытов подвергали облучению те же пленки и в тех же условиях, применяя, однако, различные фильтры, УФ-спектры которых показаны на рис. 3. Отдельные фильтры подобраны так, что постепенно выделяют из общего спектра излучения определенную часть. Облучая образцы пленки последовательно через эти фильтры и определяя количество образующегося привитого сополимера, можно, по-видимому, выделить из общего спектра излучения ту его часть, которая является активной для инициирования реакции прививки. В табл. 2 приведены результаты этой серии опытов, проводившихся при 24° и концентрации раствора метакриламида, равной 19,5 вес. %.

Продолжительность облучения всех образцов составляла 10 мин.

Расчетную интенсивность облучения находили путем подстановки в уравнение (1) величин найденных количеств привитого сополимера. Коэффициент A , как следует из опыта прививки без фильтрации света, равен $1,34 \cdot 10^{-8} \text{ мг} \cdot \text{сек}^{1/2} / \text{hv}^{1/2}$.

Обычно считают [6], что уранил-оксалатный актинометр чувствителен к излучению в области 2000—4000 Å. Сопоставляя графически (рис. 3) всю

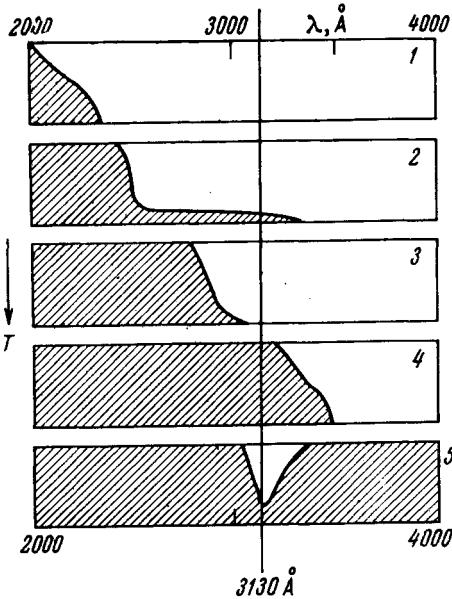


Рис. 3

Таблица 1

Зависимость прививки метакриламида к пленке из триацетата целлюлозы от толщины фильтрующего слоя

Условное обозначение для обработки методом наименований квадратов, <i>n</i> опыт, №	<i>x_i</i>	—	<i>y_i</i>	<i>x_i², мм²</i>	<i>y_i²</i>	<i>x_iy_i, мм</i>
	<i>d</i>	П				
	Толщина фильтрующего слоя, мм	Количество привитого сополимера, мг/см ²	lg П			
1	0	5,34	0,727	0	0,5285	0
2	0,018	3,95	0,596	0,00032	0,3552	0,01073
3	0,035	3,19	0,503	0,00122	0,2530	0,01760
4	0,040	2,66	0,424	0,00160	0,1798	0,01696
5	0,055	1,72	0,235	0,00302	0,0552	0,01292
6	0,085	1,51	0,179	0,00722	0,0320	0,01521
7	0,100	1,16	0,064	0,01000	0,0041	0,00640
8	0,105	0,812	--0,041	0,01102	0,0017	--0,00431
9	0,115	1,15	0,960	0,013225	0,0036	0,0069
10	0,141	0,504	--0,298	0,01988	0,0888	0,04202
11	0,175	0,184	--0,736	0,03062	0,5417	--0,12880
12	0,215	0,096	--1,022	0,04622	1,0445	--0,21973
13	0	5,41	0,733	0	0,5372	0
14	0	5,32	0,725	0	0,5256	0
Σ	1,084	—	2,149	0,14434	4,1509	-0,31814

$I_0 = 16,2 \cdot 10^{16} \text{ } h\nu/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$, $t = 24^\circ$, $c_M = 19,5\%$ веса метакриламида в воде, $\tau_{\text{обл}} = 10$ мин.

площадь изображения спектра с измеренной величиной $I_{\text{обл}}$ (без фильтрации), определяли интенсивность облучения за фильтром, учитывая область между кривой поглощения и линией 3130 Å.

Как следует из табл. 2, до длины волны 3130 Å прививка не наблюдается. В остальных случаях наблюдается сохранение пропорциональности между количеством образующегося привитого сополимера и корнем квад-

Таблица 2

Сравнение результатов прививки при фильтрации инициирующего излучения

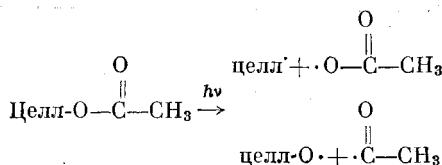
Фильтр, №	Состав фильтра	Количество привитого сополимера, мг/см ²	Измеренное $I_{\text{обл}}$	Расчетное $I_{\text{обл}}$	Графическое $I_{\text{обл}}$
0	—	5,38	$16,2 \cdot 10^{16}$	$16,2 \cdot 10^{16}$	$9,1 \cdot 10^{16}$
1	Si-стекло толщиной 2 мм	3,98	$14,9 \cdot 10^{16}$	$8,8 \cdot 10^{16}$	$7,5 \cdot 10^{16}$
2	Пленка из триацетата целлюлозы толщиной 0,2 мм	2,63	$11,4 \cdot 10^{16}$	$3,9 \cdot 10^{16}$	$5,6 \cdot 10^{16}$
3	Бензол, слой 1 см	1,70	$9,9 \cdot 10^{16}$	$1,6 \cdot 10^{16}$	$1,9 \cdot 10^{16}$
4	Стекло «Кавалиер» толщиной 2 мм	0	$4,5 \cdot 10^{16}$	0	0
5	Фильтр 3130 Å	0,92	$1,7 \cdot 10^{16}$	$0,5 \cdot 10^{16}$	$0,6 \cdot 10^{16}$

ратным из интенсивности облучения (если принимать в расчет только ту часть УФ-излучения, длина волн которой меньше 3130 Å).

Более заметное отклонение от этой зависимости наблюдается у опытов № 0 и 1. По-видимому, излучение с длиной волны меньше 2500 Å инициирует возникновение некоторого количества свободных радикалов другого типа и увеличивает тем самым выход прививки.

Длина волны 3130 Å, при которой начинается процесс прививки, соот-

ветствует энергии квантов излучения 91,5 ккал/моль. Найденная величина хорошо совпадает с энергией диссоциации [7, 8] связи R—O, что в молекуле триацетата целлюлозы соответствует разрыву следующих связей:



Это находится в соответствии с ранее полученными результатами [1]. Помимо этого, активность линии 3130 Å по отношению к карбонильной группе была показана в [9] на случае фотолиза полиметилвинилкетона.

Выводы

- Показано, что привитая сополимеризация триацетата целлюлозы и метакриламида под действием УФ-излучения наблюдается только при длине волны действующего излучения 3130 Å и менее.
- Предложен способ определения активной длины волны действующего УФ-излучения, основанный на селективной фильтрации падающих лучей пленками того же полимера, к поверхности которого производится прививка.
- Сравнение энергии действующих квантов УФ-излучения с энергией диссоциации химических связей подтверждает ранее высказанное предположение о том, что свободные радикалы на поверхности пленки возникают в месте отщепления ацильных радикалов или частей ацетильной группы.

Ленинградский институт
киноинженеров

Поступила в редакцию
29 X 1965

ЛИТЕРАТУРА

- С. К. Кудрина, Высокомолек. соед., 7, 557, 1965.
- С. К. Кудрина, Тр. Ленингр. ин-та киноинженеров, Сб. 12, 1966.
- G. S. Eggerton, E. Attle, M. A. Rathor, Nature, 194, 968, 1962.
- F. H. Flynn, W. L. Morrow, J. Polymer Sci., A2, 81, 1964.
- A. Beélik, J. Hamilton, Das Papier, 13, 77, 1959.
- Сб. Каталитические, фотохимические и электрохимические реакции, Изд. иностр. лит., 1960.
- К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, Изд. «Мир», М., 1964.
- Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд. иностр. лит., 1960.
- J. E. Guillet, R. G. W. Norrish, Nature, 173, 625, 1954.

STUDY OF METHACRYLAMIDE GRAFTING TO TRIACETATE CELLULOSE FILMS CAUSED BY UV-IRRADIATION

S. K. Kudrna

Summary

Methacrylamide grafting to the film from triacetate cellulose is observed only at wavelength 3130 Å and less that corresponds to dissociation energy of R—O bond. It corroborates the earlier idea that formation of free radicals on the film surface proce-



des in the place of $\text{CHC}\cdot$ or $\text{CHC}-\text{O}\cdot$ radicals scission. It has been proposed method of determination of active wave length of UV-irradiation initiating grafting of monomer to the surface of the film of other polymer.