

УДК 541.64 : 547.458.81

**РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ
ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ**

*И. М. Миркамилов, У. Азизов, М. У. Садыков,
Х. У. Усманов*

В настоящее время привитые сополимеры целлюлозы радиационным методом получают облучением ее в растворах или парах мономеров, а также обработкой предварительно облученной целлюлозы различными мономерами [1—5].

В многочисленных работах, выполненных нами и зарубежными исследователями, показано образование большого количества гомополимеров при облучении целлюлозы в растворах мономеров. В некоторых случаях расход мономера на его гомополимеризацию достигает 70—80% [6]. Рядом авторов доказано, что при прививке некоторых полимеров из паровой фазы образование гомополимера практически не имеет места [1, 7, 9].

Однако прививка к целлюлозе такого доступного и дешевого мономера как метилметакрилат (ММА) из паровой фазы не была изучена. В то же время известно, что при жидкофазной прививке MMA улучшаются ряд свойств (в частности увеличиваются антигниостные свойства, повышается гидрофобность) целлюлозных материалов.

Данная работа посвящена исследованию особенностей привитой сополимеризации MMA из паровой фазы, причем одна из основных задач настоящего исследования — нахождение условий прививки, исключающих образование гомополимеров.

В качестве целлюлозного препарата нами была использована хлопковая целлюлоза, полученная варкой хлопкового волокна в 2%-ном растворе едкого натра в течение 6 ч. с периодической заменой раствора щелочи. Затем щелочь отмывали дистиллированной водой и для нейтрализации оставляли в 1%-ном растворе уксусной кислоты на ночь. После тщательной отмычки уксусной кислоты дистиллированной водой полученную целлюлозу сушили при 50°. MMA перед использованием подвергали обычной перегонке; т. кип. 101°.

Прививку MMA из паровой фазы изучали как при непосредственном облучении системы целлюлоза — мономер, так и при обработке парами MMA целлюлозы, предварительно облученной в вакууме. Методика проведения опытов по первому способу описана в [1], а по второму в [4]. Гомополимер MMA удаляли экстракцией дихлорэтаном.

Вначале был изучен процесс прививки MMA облучением целлюлозы как в сухих парах мономера, так и в смеси паров воды и метанола. Как видно из рис. 1, с ростом дозы облучения выход привитых сополимеров во всех случаях увеличивается. Однако при одинаковой общей дозе облучения увеличение мощности дозы приводит к снижению выхода сополимера. Далее из данных рис. 1 следует, что как и в случае прививки MMA из жидкой фазы существенное влияние на выход привитого сополимера оказывает также наличие паров полярных жидкостей (воды и метанола). Особо-

бенно сильное возрастание привеса в присутствии паров метанола связано с растворимостью MMA в метаноле. Вследствие этого при насыщении системы парами метанола в капиллярно-конденсированном метаноле в парах целлюлозы образуется концентрированный раствор MMA, что, в свою очередь, существенно влияет на образование привитого сополимера, а также гомополимера. Например, при дозе 1 *Мрад* и ее мощности 9 *рад/сек* в парах чистого мономера привес составляет 5,3 %, при насыщении системы

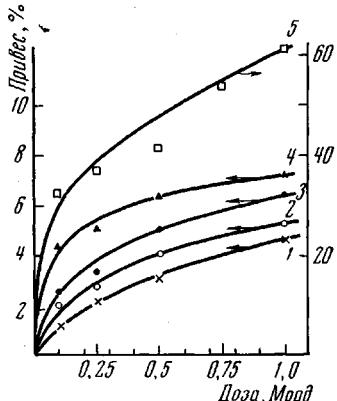


Рис. 1. Влияние дозы облучения на выход привитого сополимера целлюлозы при прямой прививке MMA из паровой фазы при мощности дозы: 70 (1, 3) и 9 *рад/сек* (2, 4, 5) в сухих парах MMA (1, 2), в присутствии паров воды (3, 4) и метанола (5)

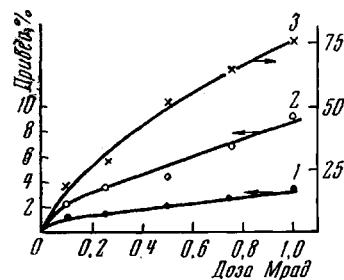


Рис. 2. Влияние дозы предварительного облучения целлюлозы на прививку MMA при мощности дозы 110 (1, 2) и 70 *рад/сек* (3) в присутствии паров воды (2, 3) в течение 24 час. при 15 (1, 2) и 70° (3)

парами воды — 7,2 %, а при насыщении парами метанола — 61,5 %. Ускоряющее влияние паров воды и метанола объясняется набуханием целлюлозы, в результате чего ее структура разрыхляется и тем самым увеличивается как ее проницаемость по отношению к мономеру, так и вероятность взаимодействия мономера с макрорадикалами. Такое влияние паров полярных жидкостей наблюдалось нами ранее при прививке винилипиридина и акрилонитрила к целлюлозным препаратам из паровой фазы [2, 3].

Следует отметить, что парофазный способ прививки MMA к целлюлозе имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что из-за большой радиационной чувствительности MMA и способности полимеризоваться в паровой фазе около 80 % прореагировавшего мономера расходуется на образование гомополимера. Уменьшение относительной упругости цара мономера приводит к резкому снижению степени прививки. Образование большого количества гомополимера MMA при прививке непосредственным облучением целлюлозы в парах мономера экономически невыгодно при реализации данного процесса в промышленности. Далее нами с целью уменьшения гомополимеризации была изучена прививка MMA из паровой фазы к предварительно облученной целлюлозе.

Как видно из рис. 2, при обработке предварительно облученной в вакуме целлюлозы парами MMA, как и в случае прямой прививки, наличие паров воды ускоряет процесс прививки. Существенно отметить, что в присутствии паров воды гомополимеризация MMA не имеет места, хотя в отсутствие паров воды наблюдается образование несвязанного с целлюлозой полиметилметакрилата (ПММА). Это, по-видимому, связано с тем, что при обработке предварительно облученной целлюлозы парами сухого MMA в результате передачи цепи на мономер инициируется гомополимеризация MMA, а в присутствии паров воды в системе процесс передачи цепи на мономер, вероятно, отсутствует. Поэтому дальнейшие исследования про-

водили при насыщении системы парами воды. Далее из данных рис. 2 следует, что увеличение дозы предварительного облучения приводит также к увеличению выхода привитого сополимера целлюлозы с ПММА. Это явление объясняется накоплением макрорадикалов целлюлозы с ростом дозы облучения [10, 11]. Кроме того, проведенными исследованиями установлено, что при одинаковой общей дозе облучения мощность дозы в пределах 70–140 рад/сек при прочих равных условиях не влияет на процесс прививки ПММА.

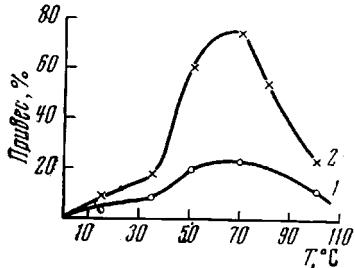


Рис. 3. Влияние температуры на привитую сополимеризацию ПММА с предварительно облученной в вакууме целлюлозой при мощности дозы 110 рад/сек, дозе облучения 1 Мрад и времени реакции 5 (1) и 24 (2) часа

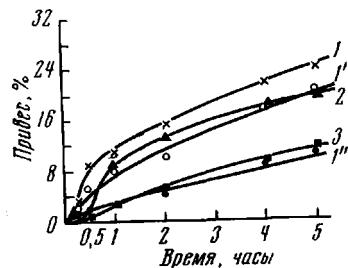


Рис. 4. Кинетика привитой сополимеризации ПММА на предварительно облученных в вакууме хлопковом (1–1'') и льняном волокнах (2) и волокне рами (3) при 70 (1–3), 50 (1') и 35° (1''), мощность дозы 110 рад/сек, доза облучения 1 Мрад

Данные рис. 3 показывают, что при повышении температуры обработки мономером предварительно облученной в вакууме целлюлозы до 70° наблюдается увеличение привеса, а затем с повышением температуры выход привитого сополимера снижается. При этом сильный рост привеса наблюдается в интервале температур 35–70°. Следовательно, при 70° соотношение скоростей роста цепей ПММА и рекомбинации свободных макрорадикалов целлюлозы принимает наиболее высокое значение и является оптимальным.

Для определения оптимального режима проведения процесса нами была изучена кинетика прививки ПММА в диапазоне температур 35–70°, где скорость реакции образования привитого полимера преобладает над скоростью гибели радикалов. Из данных рис. 4 следует, что вначале скорость прививки снижается, но через некоторое время (0,5–1 час) принимает постоянную величину, которая уже не изменяется в дальнейшем ходе прививки (до 5 час.).

По-видимому, в начальной стадии процесса в реакции в основном участвуют макромолекулы целлюлозы, находящиеся на поверхности волокна и структурных (надмолекулярных) образований, и постепенно в реакцию прививки вступают макромолекулы, находящиеся внутри волокна и структурных образований. На этой стадии скорость прививки начинает лимитироваться скоростью диффузии мономера.

Далее нами исследовано влияние структуры целлюлозы на образование ее привитых сополимеров с ПММА. Для этого использовали целлюлозу хлопкового волокна, льна и рами. Эти исследования показали, что во всем интервале кинетических кривых (рис. 4) образование привитых сополимеров целлюлозы с ПММА уменьшается в ряду хлопковая целлюлоза, лен и рами. Такое различие выхода привитого сополимера объясняется структурными отличиями этих препаратов целлюлозы. Действительно, плотность упаковки целлюлозы увеличивается в ряду хлопковая целлюлоза, лен, рами [12].

Анализ результатов данного и ранее проведенных нами исследований [11] показывает, что при облучении целлюлозы образуются макрорадикалы как в рыхлых, так и в упорядоченных участках. В присутствии моно-

меров эти макрорадикалы инициируют реакцию привитой сополимеризации. В условиях набухания целлюлозного препарата диффузия мономера к макрорадикалам значительно увеличивается и тем самым создаются благоприятные условия для привитой сополимеризации, следствием чего является увеличение выхода привитого сополимера. При облучении целлюлозы с растворами или парами некоторых мономеров наряду с ее макрорадикалами образуются радикалы мономера инициирующие гомополимеризацию. При обработке предварительно облученной в вакууме целлюлозы парами мономера в условиях, исключающих передачу цепи на мономер, можно осуществить привитую сополимеризацию без образования гомополимера.

Привитая сополимеризация MMA из паровой фазы с предварительно облученной в вакууме целлюлозой, когда температура облучения и обработка высокая, инициируется макрорадикалами, образующимися в ее упорядоченных участках. По нашему мнению в этом случае прививка ПММА протекает в основном на поверхности упорядоченных участков целлюлозного препарата. Однако не исключена возможность миграции свободной валентности на поверхности упорядоченных участков в процессе привитой сополимеризации и инициирование этими макрорадикалами реакции сополимеризации. По-видимому, вклад последнего процесса небольшой.

Таким образом, проведенные нами исследования показывают, что меняя условия предварительного облучения и последующей обработки можно регулировать степень прививки MMA к целлюлозе и исключить образование гомополимера.

В настоящее время исследуется возможность использования рассмотренного процесса для придания целлюлозным материалам гидрофобности, грибостойкости, устойчивости к действию кислот и некоторых других свойств.

Выводы

1. Изучена привитая сополимеризация метилметакрилата (ММА) из паровой фазы с целлюлозой под действием γ -лучей Co^{60} при одновременном и предварительном облучении целлюлозы. Показано, что прививка по первому способу сопровождается сильной гомополимеризацией мономера из паровой фазы.

2. Установлено, что привитая сополимеризация MMA с предварительно облученной целлюлозой в присутствии паров воды протекает с большой скоростью и без образования гомополимера.

3. Показано, что выход привитого сополимера полиметилметакрилата зависит от структуры целлюлозного препарата и уменьшается в ряду хлопковое волокно, лен, рами.

Научно-исследовательский
институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
18 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Х. У. Усманов, У. Азизов, М. У. Садыков, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966.
- Х. У. Усманов, У. Азизов, М. У. Садыков, Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, 1967, p. 709.
- М. У. Садыков, У. Азизов, Х. У. Усманов, И. М. Миркамилов, Высокомолек. соед., А10, 322, 1968.
- У. А. Азизов, И. М. Миркамилов, М. У. Садыков, Х. У. Усманов, Узб. химич. ж., 1968, № 6, 50.
- F. A. Blouin, N. J. Morris, J. C. Arthur Jr, Text. Res. J., 38, 710, 1968.
- У. Азизов, Диссертация, 1962.
- Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, Ю. Л. Морозов, А. И. Плотникова, С. Р. Рафикова, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цваники, М. В. Шаблыгин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 131.
- Б. Л. Цетлин, Диссертация, 1970.

9. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, К. Н. Китаев, Химич. волокна, 1970, № 3, 13.
 10. М. У. Садыков, У. Азизов, Х. У. Усманов, Структура и модификация хлопковой целлюлозы, изд-во «ФАН», 1966, стр. 88.
 11. Д. С. Хамидов, У. Азизов, В. К. Милинчук, Узб. химич. ж., 1970, № 1, 39.
 12. К. Х. Разиков, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Физика и химия природных и синтетических полимеров, Изд-во АН УзбССР, 1962, стр. 5.
-

RADIATION-INDUCED GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE FROM THE VAPOR PHASE ONTO CELLULOSE

*I. M. Mirkamilov, U. Azizov, M. U. Sadykov,
Kh. U. Usmanov*

Summary

A study has been made of the grafting of methyl methacrylate from the vapor phase on the simultaneously and previously Co^{60} γ -irradiated cellulose. It has been found that the grafting by the former technique is accompanied by intensive homopolymerization of monomer. The grafting onto previously irradiated cellulose in the presence of water vapors proceeds at a higher rate without formation of the homopolymer. The graft copolymer yield depends on the cellulose type and decreases in the following sequence: cotton > flax > ramie.
