

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 12

УДК 541(64+15):547(458.81+39)

### РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВКА Н-МЕТИЛОЛАКРИЛАМИДА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ К ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

*B. M. Дзендузеля, Р. Весоловска*

Исследована радиационная прививка N-метилолакриламида (МАА) в твердой фазе к хлопчатобумажной целлюлозе. Показано, что прививку инициируют макрорадикалы целлюлозы, а акцепторы радикалов затормаживают ее. Одновременно с прививкой происходит гомополимеризация МАА, однако выход гомополимера в несколько раз меньше выхода привитого полимера. Исследовано влияние дозы, мощности дозы, температуры облучения, концентрации мономера и содержания влаги в целлюлозе на степень прививки, а также объяснены полученные результаты. ЭПР-спектр целлюлозы, облученной в присутствии МАА при 77°К, идентичен спектру чистой целлюлозы, однако присутствие МАА увеличивает концентрацию радикалов целлюлозы. Предложено объяснение этого явления.

Радиационная прививка N-метилолакриламида (МАА) к целлюлозе в виде ткани является одним из этапов радиационно-химического метода придания хлопчатобумажным тканям несминаемости [1, 2]. Характерной чертой процесса прививки является то, что ткань, насыщенную мономером, облучают в «воздушно-сухом» состоянии, а это означает, что сополимеризация МАА происходит практически в твердой фазе.

Можно ожидать, что такой способ прививки, не описанный до сих пор в литературе, будет приводить к образованию сополимера со значительно более короткими привитыми цепями, чем в случае применения других методов радиационной прививки [3].

Целью настоящей работы было определение влияния различных факторов на прививку и исследование механизма этого процесса.

Использовали продажную хлопчатобумажную ткань (поплин, 142 г/м<sup>2</sup>) без крахмального аппрета, мерсеризованную и отбеленную, и N-метилолакриламид фирмы «Шухардт» в виде 60%-ного водного раствора.

Образцы ткани после выдерживания на воздухе при 25° и относительной влажности 65% взвешивали, а затем процитывали раствором, содержащим 100 г/л МАА и 2,5 г/л увлажнителя (альфенола). В некоторых случаях изменяли концентрацию МАА, добавляли гидрохинон и изменяли pH ванны. Степень насыщения образцов ткани после указанной обработки достигала обычно около 115% по отношению к массе ткани. Мокрые образцы сушили при комнатной температуре до содержания влаги 6% и облучали на воздухе γ-лучами Co<sup>60</sup> при комнатной температуре. Мощность дозы облучения, измеренная дозиметром Фрике, составляла 0,37 Мрад/час. Образцы, предназначенные для изучения влияния температуры на прививку, облучали в закрытом реакторе, слабженном водяной рубашкой. Мощность дозы в реакторе составляла 0,25 Мрад/час. Затем образцы подвергали экстракции раствором детергента (5 г/л, 30 мин., 60°), многократно промывали дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре, кондиционировали и взвешивали.

Степень прививки определяли как отношение прироста массы образца после прививки к массе исходного образца.

Измерения ЭПР выполняли для ткани без добавок и для образцов, подготовленных таким же образом, как для прививки. Взвешенные образцы помещали в ампулы из бессигнального стекла, из которых в течение 24 час. откачивали воздух. Затем образцы облучали в термосе с жидким азотом (77°К) дозой 1 Мрад. Мощность дозы составляла 1,33 Мрад/час. Спектры ЭПР регистрировали при температуре 77°К при помощи микроволнового спектрометра СЕ/X-20 производства ПНР. Для каждого об-

разца регистрировали спектр непосредственно после облучения и после того, как образец в течение 5 мин. нагревали до температуры 298°К. Каждую серию измерений повторяли дважды. Число спинов в образце рассчитывали путем двойного численного интегрирования спектров и их сравнения со спектром эталона (ДФПГ), снятого при таких же условиях и рассчитанного таким же образом.

В результате применения метода прививки образуется продукт, состоящий из цепей целлюлозы с привитыми к ним цепями МАА и из не-привитой целлюлозы. Возможно также присутствие и гомополимера МАА, переплетенного с цепями целлюлозы и не поддающегося экстракции водой. С целью проверки этого был проведен опыт, результаты которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элементный анализ продукта прививки

Степень прививки, %	Содержание азота, %		
	вычислено	найдено	найдено после переосаждения *
7,16	1,00	0,98	1,03
16,35	2,29	2,16	2,30

\* Содержание азота в продукте прививки, растворенном в кадоксene и осажденном 10%-ным раствором уксусной кислоты.

Продукт прививки полностью растворим в водном растворе комплекса этилдиамина и окиси кадмия (кадоксена). Добавка кислоты к этому раствору вызывает разложение комплекса и выпадение целлюлозы и сополимера. Полученные результаты (табл. 1) свидетельствуют о прочном соединении цепей МАА с целлюлозой, а также о точности весового метода определения степени прививки.

На рис. 1 представлена зависимость степени прививки МАА к целлюлозе от дозы облучения и аналогичные кривые, полученные при различных концентрациях ингибитора радикальной полимеризации (гидрохинона) в ванне.

Влияние гидрохинона на степень прививки свидетельствует о радикальном механизме процесса прививки. В связи с тем что прививка происходит в твердой фазе, где движение молекул ограничено, можно предположить, что полное прекращение полимеризации было бы возможно только в том случае, если бы концентрация гидрохинона была порядка концентрации мономера, т. е. 1 моль/л. Однако это невозможно из-за ограниченной растворимости гидрохинона в воде.

Скорость сополимеризации, инициированной макрорадикалами целлюлозы, отчетливо уменьшается при дозах больших чем 1 Мрад, несмотря на то, что в системе находится еще около 30% мономера [2]. Это доказывает, что часть молекул МАА находится в матрице целлюлозы (в аморфной фазе) в таком пространственном положении, что не может принять участия в росте полимерной цепи.

В результате облучения целлюлозы с МАА, кроме макрорадикалов, способных инициировать реакцию прививки, образуются также атомы водорода и другие радикалы, которые могут инициировать гомополимеризацию МАА. Однако в исследуемой системе содержание гомополимера во много раз меньше, чем сополимера [2]. Так, например, при дозе 1 Мрад баланс массы МАА представляется следующим образом: 60% сополимера, 10% гомополимера и 30% непрореагированного мономера. Дальнейшее увеличение дозы ведет лишь к незначительному увеличению содержания гомополимера. Такое соотношение количества сополимера и гомополимера можно объяснить тем, что во время прививки в твердой

фазе вероятность исчезновения маленьких подвижных радикалов путем рекомбинации значительно больше, чем вероятность исчезновения макрорадикалов целлюлозы.

Указанное соотношение изменяется с увеличением содержания влаги в облученных образцах. Степень прививки сильно уменьшается (рис. 2), а на поверхности ткани, содержащей около 40% воды, заметны нагромождения набухшего гомополимера. Это связано с тем, что МАА, как

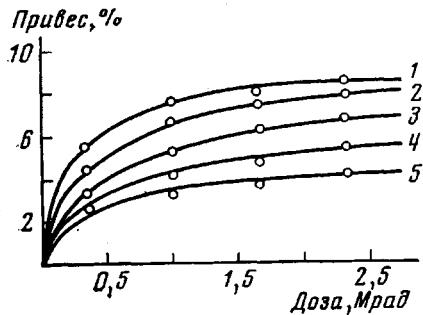


Рис. 1

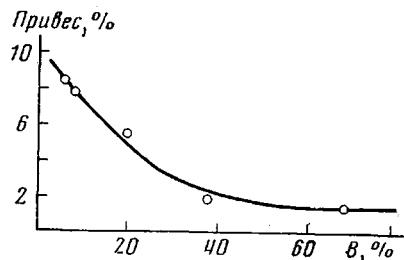


Рис. 2

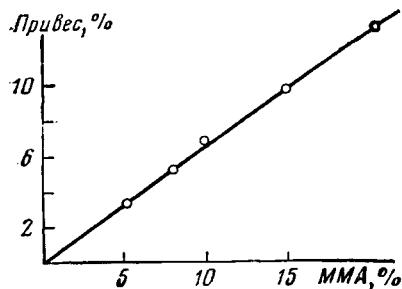


Рис. 3

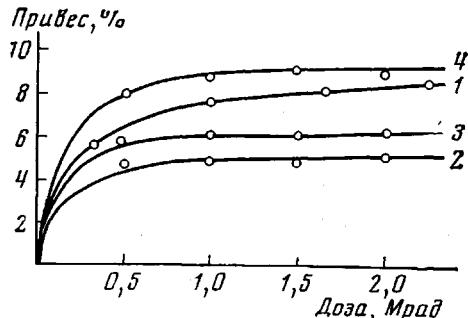


Рис. 4

Рис. 1. Влияние дозы на степень прививки N-метилолакриламида к целлюлозе Концентрация гидрохинона в ванне, моль/л: 1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,010; 4 — 0,100; 5 — 0,250

Рис. 2. Зависимость степени прививки МАА к целлюлозе при дозе 1 Mrad от влажности облученной ткани. В — содержание влаги в образцах по отношению к массе сухой ткани

Рис. 3. Влияние концентрации N-метилолакриламида в ванне на степень его прививки к целлюлозе (доза 1 Mrad)

Рис. 4. Зависимость степени прививки от дозы. Температура облучения: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80°

и составляющие других пропитывающих ванн, проникает внутрь волокон целлюлозы (в аморфной фазе) главным образом во время сушки [4]. Гомополимеризацию МАА ускоряют, кроме того, радикальные продукты радиолиза воды.

МАА является сравнительно малоустойчивым соединением, и известно [2], что во время сушки ткани при комнатной температуре около 20% МАА распадается на акриламид и формальдегид.

Итак, можно принять, что привитые цепи будут состоять как из звеньев МАА, так и из звеньев акриламида.

Изменяя содержание МАА в ванне, можно получить сополимер со сравнительно высокой степенью прививки, причем зависимость степени прививки от концентрации МАА имеет прямолинейный характер (рис. 3). Это означает, что с ростом концентрации МАА все большая часть макрорадикалов целлюлозы, образовавшихся в результате поглощения 1 Mrad излучения, инициирует прививку. Вероятно, увеличивается также и длина привитых цепей.

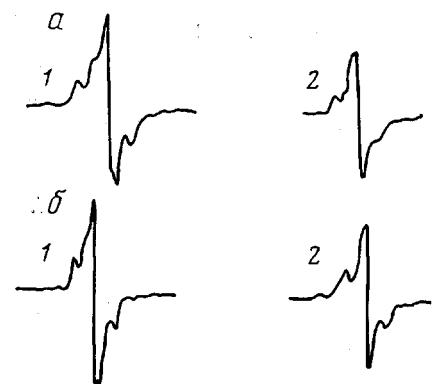
О радикальном механизме процесса свидетельствует также и то, что добавка кислоты или основания к раствору МАА, применяемому для пропитки образцов, практически не влияет на степень прививки МАА к целлюлозе.

pH	2,47	3,00	4,83	6,00	6,93	8,03	8,91	9,92
Привес, %	7,4	7,0	7,2	7,5	7,5	7,2	7,1	6,8

Применяя одинаковую дозу облучения, но изменяя ее мощность, можно заметить некоторое увеличение степени прививки с ростом мощности дозы; это видно из приведенных ниже данных (доза 1 *Мрад*, степень насыщения образцов 100%).

Мощность дозы, <i>Мрад/час</i>	0,0046	0,021	0,25	0,54	1,7
Привес, %	4,5	5,2	6,0	6,2	6,5

Указанный эффект можно объяснить присутствием кислорода в облучаемых образцах. Известно, что в целлюлозе, облучаемой в присутствии кислорода воздуха, образуется некоторое количество перекисных связей, которые не инициируют прививки мономера даже при повышенной температуре [5, 6]. Число этих связей должно уменьшаться с увеличением мощности дозы, так как доступ кислорода к радикалам в возрастающей степени будет ограничиваться скоростью его диффузии. Следовательно, при больших мощностях дозы увеличивается число макрорадикалов, способных инициировать прививку.



Как следует из рис. 4, влияние температуры при облучении образцов на выход сополимера N-метилолакриламида с целлюлозой неоднозначно.

Нам кажется, что следует проанализировать отдельно две области температур: ниже и выше температуры плавления МАА, которая составляет 74°.

Рис. 5. ЭПР-спектры образцов чистой целлюлозы (a) и целлюлозы, содержащей МАА (б): 1 — 77, 2 — 298°К, 5 мин.

Повышение температуры ниже 74° приводит к увеличению скорости диффузии мономера и к увеличению подвижности растущих цепей, а с другой стороны — к увеличению скорости исчезновения макрорадикалов целлюлозы и скорости обрыва растущих цепей. В исследуемой системе при температуре ниже 74° прививка происходит в твердой фазе, поэтому можно ожидать, что существенное влияние на степень прививки будет оказывать термическое исчезновение макрорадикалов, способных инициировать прививку. При температуре 80° решающим по влиянию на степень прививки фактором будет, вероятно, скорость диффузии молекул расплавленного мономера.

В исследуемом пределе температуры термическая прививка МАА к целлюлозе без облучения не происходит. На рис. 5 представлены спектры ЭПР чистой целлюлозы непосредственно после облучения и нагретой до 298°К, а также аналогичные спектры образцов целлюлозы, обработанных раствором МАА. В табл. 2 даны соответствующие величины, характеризующие эти спектры.

Полученный при 77°К спектр аналогичен спектру, представленному в работе [7]; однако следует отметить, что добавка МАА к целлюлозе практически не влияет на вид ее спектра ЭПР (рис. 5).

Одновременно из табл. 2 следует, что присутствие МАА в облучаемой целлюлозе увеличивает концентрацию регистрируемых радикалов. Аналогичная закономерность наблюдается и для образцов, облученных в присутствии воздуха, однако после их разогревания до температуры 298° К спектры как целлюлозы с МАА, так и без него исчезают, что можно объяснить влиянием содержащейся в облучаемых образцах влаги [8].

Представляется, что увеличение концентрации радикалов в целлюлозе, облучаемой в присутствии МАА, связано с переносом энергии, поглощенной частицами МАА и передаваемой цепям целлюлозы; в результате растет число вторичных радикалов в целлюлозе. Это предположение объясняет также одинаковую форму спектров обоих видов образцов.

Причиной указанного явления может также быть вызванное присутствием МАА изменение структуры целлюлозной матрицы, которое

Таблица 2

**Концентрация радикалов, определенная методом ЭПР,  
в деаэрированных образцах, облученных дозой 1 Мрад**

Образец	Концентрация радикалов $N \cdot 10^{-18} *$	
	температура 77° К	после разогрева до 298° К
Целлюлоза	35,9	24,9
Целлюлоза с МАА	51,0	29,6

\* В пересчете на 1 г чистой целлюлозы (средний результат из двух измерений).

облегчает стабилизацию радикалов целлюлозы. О существенном влиянии структуры свидетельствует то, что радиационный выход радикалов в целлюлозе, облучаемой при комнатной температуре, больше чем при температуре 77° К [7].

Результаты проведенных исследований не позволяют пока сделать заключения о предпочтительности какого-либо из этих предположений.

Институт радиационной техники  
Лодзинского политехнического института

Поступила в редакцию  
14 II 1976

**ЛИТЕРАТУРА**

1. W. Dziędziela, K. Mader, T. Spodenkiewicz, J. Kroh, Przeglad Włókienniczy, 25, 517. 1971; Chem. Abstrs, 76, 128623, 1972.
2. W. Dziędziela, J. Rosiak, J. Polymer Sci., C 47, 273, 1974.
3. P. W. Moore, Rev. Pure Appl. Chem., 20, 139, 1970.
4. E. J. Valko, Chemical Aftertreatment of Textiles, Ed. H. Mark, N. S. Wooding, S. M. Atlas, N. Y., 1971, p. 75.
5. K. D. N. Lawrence, D. Verdin, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2653, 1973.
6. J. Sakurada, T. Okada, K. Kaji, J. Polymer Sci., C 37, 1, 1972.
7. Д. С. Хамидов, У. А. Азизов, В. К. Милинчук, Х. Ю. Усманов, Высокомолек. соед., A14, 838, 1972.
8. P. J. Baugh, O. Hinojosa, J. C. Arthur, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1139, 1967.