

**СПЕЦИФИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
НА ПРОЦЕСС РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НЕКОТОРЫХ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ¹**

A. Г. Исправникова, Л. С. Слеткина, З. А. Роговин

В общей проблеме модификации и улучшения свойств целлюлозы и ее производных большой интерес представляют исследования, направленные на разработку методов снижения или полного устранения горючести нитратов целлюлозы. Успешное решение этой трудной и сложной задачи обеспечило бы значительное расширение областей применения этого одного из наиболее доступных и дешевых эфиров целлюлозы. Одним из направлений исследований, проводимых в нашей лаборатории, является получение привитых сополимеров нитратов целлюлозы с винильными полимерами, содержащими максимально возможное количество галоида, в частности с винилиденхлоридом. Однако при разработке метода получения привитых сополимеров нитратов целлюлозы с поливинилиденхлоридом с использованием методов, применяемых обычно при синтезе привитых сополимеров (создание активных центров в макромолекуле полимера путем облучения, озонирования и т. д. и последующей полимеризации на них винильных мономеров), было установлено специфическое влияние нитратов целлюлозы на процесс радикальной полимеризации винилиденхлорида и других винильных мономеров. Полученные результаты могут представить определенный интерес при изучении процессов радикальной полимеризации.

Добавление небольшого количества нитратов целлюлозы при блочной полимеризации винилиденхлорида в присутствии перекисных инициаторов резко замедляет и даже полностью ингибирует полимеризацию этого мономера. Некоторые данные, подтверждающие это положение, приведены ниже. (Время полимеризации 3 часа при 60°; перекиси бензоила 0,15% от веса мономера. Нитроцеллюлоза — низковязкая лаковая, 11,96% N.)

Добавлено нитрата целлюлозы, % от веса мономера	0,0	0,05	0,1	3	6
Выход полимера, % от веса мономера	49,2	8,33	3,74	0	0

Как видно из приведенных данных, значительное замедление процесса полимеризации винилиденхлорида имеет место при добавлении очень небольших количеств нитрата целлюлозы (0,1% от веса мономера). Добавление 3% нитрата целлюлозы полностью ингибирует процесс полимеризации винилиденхлорида. Увеличение времени полимеризации в тех же условиях с 3 до 24 час. не приводит к образованию хотя бы незначительных количеств полимера.

При значительном увеличении количества инициатора процесс полимеризации винилиденхлорида, как это видно из данных, приведенных в табл. 1, в незначительной степени имеет место и в присутствии небольших количеств нитрата целлюлозы, хотя выход полимера в одних и тех же условиях проведения процесса во много раз меньше, чем при отсутствии этой добавки.

¹ 93-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Аналогичный эффект резкого замедления скорости полимеризации винилиденхлорида в присутствии небольших количеств нитрата целлюлозы имел место и при применении другого инициатора процесса полимеризации — динитрила азоизомасляной кислоты.

Ингибирующее влияние добавок нитрата целлюлозы на процесс полимеризации винилиденхлорида могло объясняться двумя причинами: а) увеличением макроповерхности, на которой происходит обрыв растущих цепей (нитроцеллюлоза не растворяется в винилиденхлориде); б) специфическим влиянием наличия нитратных групп.

Для проверки первого предположения мы проводили блочную полимеризацию винилиденхлорида в тех же условиях в присутствии 1—3% хлопка или ацетилцеллюлозы, которые также не растворяются в винилиденхлориде. Проведенные опыты показали, что добавление небольших количеств хлопка и ацетилцеллюлозы, имеющих такую же волокнистую структуру, как и нитрат целлюлозы, не влияет на скорость полимеризации винилиденхлорида. Следовательно, основной причиной ингибирующего влияния нитрата целлюлозы является химическое строение этого полимера, в частности наличие в нем нитратных групп. Эти выводы подтверждаются заметным замедлением процесса полимеризации винилиденхлорида при добавлении небольшого количества нитроглицерина, который растворяется в мономере (табл. 2); в этом случае торможение реакции полимеризации в результате увеличения макроповерхности вообще исключается.

Таблица 2

Влияние характера вещества, добавляемого к винилиденхлориду, на скорость процесса полимеризации

(Время полимеризации 3 часа при 60°; количество инициатора 0,15%)

Добавляемое вещество	Количество, % от веса мономера	Выход полимера, % от веса мономера
Нитроцеллюлоза	1	2,58
Нитроглицерин	1	15,2
Хлопок	1	43,9
Ацетилцеллюлоза	1	45,0
Без добавок	—	46,1

Известно, что в вязкой среде возможность обрыва растущих цепей в результате процессов рекомбинации затрудняется [1, 2], что и обуславливает повышение суммарной скорости процесса полимеризации и, соответственно, выход полимера. Поэтому при полимеризации винилацетата в присутствии нитрата целлюлозы наличие нитрата целлюлозы в растворе мономера влияет на скорость процесса двояко: а) в результате повышения вязкости раствора мономера скорость процесса полимеризации повышается; б) благодаря ингибирующему действию азотнокислых эфиров скорость процесса понижается. Поэтому можно ожидать, что при добавле-

Таблица 1

Влияние количества инициатора на блочную полимеризацию винилиденхлорида в присутствии нитрата целлюлозы

(Время полимеризации 3 часа при 60°)

Добавлено нитрата целлюлозы, % от веса винилиденхлорида	Количество перекиси бензоила, % от веса мономера	Выход полимера, % от веса мономера
3	0,15	0
3	1	0,49
3	2	3,1
0,1	0,15	3,7
0,1	1	27,0
0,1	2	36,3
—	0,15	47,1
—	1	96,0
—	2	98,2

Ингибирующее влияние азотнокислых эфиров имеет место и при процессе блочной полимеризации винилацетата, радикалы которого, так же как и винилиденхлорида, обладают высокой активностью. Характерным отличием процесса полимеризации винилацетата в присутствии нитрата целлюлозы от полимеризации винилденхлорида является то, что нитрат целлюлозы растворим в винилацетате и, следовательно, процесс полимеризации в присутствии нитрата целлюлозы протекает в вязкой среде.

ния эквивалентного количества нитроглицерина, введение которого в винилацетат не вызывает увеличения вязкости, замедление процесса полимеризации будет иметь место в большей степени. Данные, приведенные в табл. 3, подтверждают это предположение.

Ингибирующее действие нитрата целлюлозы на процесс полимеризации винильных мономеров не является, однако, общей закономерностью. В проведенных ранее исследованиях [3] было показано, что скорость

Таблица 3

Влияние нитрата целлюлозы и нитроглицерина на полимеризацию винилацетата в блоке

(Время полимеризации 4 часа при 90°; перекись бензоила 0,25% от веса мономера)

Добавляемое вещество (3% от веса мономера)	Выход полимера, %
Нитроглицерин	16,4
Нитрат целлюлозы	30,5
Без добавок	41,5

процесса блочной полимеризации стирола, в то время как добавление небольших количеств нитрата целлюлозы или ацетилцеллюлозы, повышающих в результате растворения вязкость полимера, обусловливает заметное увеличение скорости полимеризации.

Мы исследовали также влияние добавления небольших количеств нитрата целлюлозы на процесс полимеризации акрилонитрила, который, так же как стирол и метилметакрилат, является активным мономером и радикалы которого, в отличие от радикалов винилиденхлорида и винил-ацетата, мало реакционноспособны [4]. При полимеризации стирола добавление нитрата целлюлозы только ускоряет процесс инициированной радикальной полимеризации, причем в отсутствие инициатора полимеризация стирола при добавлении нитрата целлюлозы в принятых нами условиях не имеет места. Полимеризация акрилонитрила при добавлении азотнокислых эфиров происходит и в отсутствие перекисных инициаторов (табл. 5).

Необходимо, однако, отметить, что нитрат целлюлозы является малоак-

тивным веществом для полимеризации метилметакрилата в присутствии небольших количеств нитрата целлюлозы, растворенного в мономере, значительно повышается, что объясняется в основном увеличением вязкости среды. Торможение реакции полимеризации метилметакрилата при добавлении небольших количеств азотнокислых эфиров не имеет места.

Аналогичный эффект имеет место и при блочной полимеризации стирола, в котором нитрат целлюлозы сильно набухает и частично растворяется. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, добавление нитроглицерина не замедляет

Таблица 4

Влияние различных веществ на скорость блочной полимеризации стирола

(Время полимеризации 2,5 часа при 90°; перекись бензоила 0,25% от веса мономера)

Добавляемое вещество	Количество, % от веса мономера	Выход полимера, % от веса мономера
Без добавок	—	40,8
Нитрат целлюлозы	0,1	48,1
То же	1,0	51,6
» »	3,0	52,2
Ацетилцеллюлоза	3	53,1
Нитроглицерин	3	40,6

Влияние нитрата целлюлозы и нитроглицерина на процесс термической полимеризации акрилонитрила

(Полимеризацию проводили в блоке при 96°)

Добавляемое вещество	Количество, % от веса мономера	Выход полимера, %	
		через 5 час.	через 15 час.
Нитрат целлюлозы	3	3,1	24,9
Нитроглицерин	3	6,5	54,9
Без добавок	—	0	0

тивным инициатором. Так, например, если при добавлении 6 % нитрата целлюлозы (от веса мономера) выход полимера в отсутствие перекиси за 2,5 часа при 96° составляет 13 %, то при добавлении 0,1 % перекиси бензоила в отсутствие нитрата целлюлозы выход полимера в тех же условиях повышается до 81 %.

Из приведенных данных видно, что добавление небольших количеств нитратов целлюлозы, так же как и азотнокислых эфиров низкомолекулярных спиртов при блочной радикальной полимеризации винильного мономера, оказывает специфическое влияние на процесс полимеризации. Добавка этого вещества значительно замедляет, а в ряде случаев полностью ингибирует процесс полимеризации некоторых винильных мономеров, радикалы которых обладают высокой активностью и, наоборот, инициируют, хотя и в незначительной степени, радикальную полимеризацию мономеров, радикалы которых мало реакционноспособны.

Для выяснения механизма этого процесса необходимо провести дополнительные исследования.

Выводы

- С целью снижения горючести нитратов целлюлозы исследовалась возможность получения привитого сополимера нитрата целлюлозы с поливинилиденхлоридом. Показано, что введение небольших количеств нитрата целлюлозы, так же как азотнокислых эфиров других спиртов, значительно замедляет, а в ряде случаев ингибирует процесс радикальной полимеризации винилиденхлорида в блоке. Аналогичный эффект имеет место и при полимеризации винилацетата, радикалы которого также обладают высокой активностью.

- При полимеризации винильных мономеров, радикалы которых обладают малой активностью (стирол, акрилонитрил), добавление небольших количеств нитратов целлюлозы и других азотнокислых эфиров обусловливает ускорение, а в ряде случаев инициирование радикальной полимеризации.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
30 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Алексеева, Ж. физ. химии, 18, 393, 1943.
- H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A163, 511, 1937.
- З. А. Роговин, Л. А. Чаплина, Ж. прикл. химии, 20, 875, 1947.
- Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров. Изд. ин. лит., М., 1959, стр. 250—253.

THE SPECIFIC EFFECT OF CELLULOSE NITRATE ON THE RADICAL POLYMERIZATION OF SOME VINYL MONOMERS

A. G. Ispravnikova, L. S. Šletkina, Z. A. Rogovin

Суммару

The possibility of preparing a nitrocellulose-vinylidene chloride graft copolymer has been investigated with the objective of lowering the flammability of cellulose nitrate. A specific influence has been shown to be exerted by the esters of nitric acid (cellulose nitrate, nitroglycerine) on the polymerization of vinylidene chloride and of other vinyl monomers. The polymerization of vinylidene chloride and vinyl acetate is considerably retarded by the nitrates, whereas they initiate the polymerization of acrylonitrile.