

УДК 678.01:54:(661.728.86+678.745)-13

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НИТРАТЦЕЛЛЮЗЫ ПРИВИТЫМ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ*П. И. Зубов, А. М. Смирнова, Э. И. Бродова,  
Т. В. Райкова, Н. М. Блохина*

В проведенных ранее исследованиях [1, 2] было показано, что при радикальной полимеризации мономера в растворах полимера вязкость системы значительно уменьшается благодаря образованию дисперсий.

Это явление представляет значительный интерес при использовании дисперсий в качестве пленкообразователей.

В настоящей работе рассматриваются закономерности процесса полимеризации акрилонитрила в растворах нитратцеллюзы, а также состав продукта полимеризации и свойства пленок из модифицированной нитратцеллюзы.

Объектом исследования была нитратцеллюза (НЦ) марки ВНВА молекулярного веса 20 000 и марки ПСВ ГОСТ 5936-59 молекулярного веса 16 000. Вязкость 1%-ного раствора НЦ марки ПСВ в отдельных партиях составляла 0,98—1,902 по Энглеру. В качестве растворителя брали смесь х.ч. толуола (65%) и бутилацетата (35%). Акрилонитрил АН перед употреблением перегоняли при температуре 77° (уд. вес 0,811). Инициатор — азоизотиазольная кислота брали в количестве 2% по отношению к мономеру. Перед употреблением он перекристаллизовывался из этилового спирта. Полимеризацию проводили при 70° в течение 4 час. в атмосфере азота в растворах НЦ разной концентрации (8—20%). О превращении мономера судили по взвешиванию.

Измерение вязкости проводили при помощи вискозиметра Оствальда и воронки В3-4. Прозрачность пленок определяли при помощи спектрофотометра СФ-4 [3]. На бухание пленок определяли объемным методом, обычно используемым для высокомолекулярных веществ. Адгезию измеряли методом отслаивания покрытия от подложки [4]. Морфологию пленок изучали под электронным микроскопом ЭМ-5.

## Результаты эксперимента и обсуждение

При исследовании процесса привитой полимеризации было обнаружено, что конверсия мономера возрастает с увеличением концентрации инициатора и температуры (табл. 1), а также концентрации НЦ и АН в исходной смеси (табл. 2). Пересчет из данных конверсии состава продукта показал, что количество полиакрилонитрила ПАН в системе меняется от 14 до 75% (табл. 3).

В дальнейшем продукт полимеризации подвергали экстрагированию ацетоном и обработке 60%-ным раствором хлористого цинка, после чего

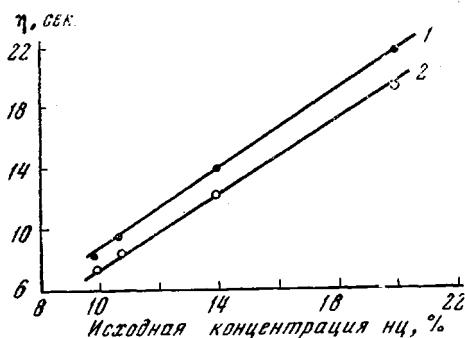
Таблица 1  
Влияние концентрации инициатора и температуры на конверсию акрилонитрила в 11%-ных растворах НЦ  
(Соотношение полимер : мономер = 1 : 1,25)

Концентрация инициатора, % по отношению к мономеру	Конверсия акрилонитрила через 4 часа, %		
	60	70	75
1	—	68	—
2	57	85	90
4	—	96	—

в выделенных фракциях определяли содержание азота по Дюма и количество НЦ, связанной с привитым сополимером. Результаты анализа, приведенные в табл. 4, показали, что гомополимер указанными выше методами обнаружить не удалось, что, по-видимому, объясняется незначительным его количеством. Содержание НЦ, связанной с привитым сополимером, составляло около 20% во всех исследованных условиях полимеризации. Для характеристики привитых сополимеров \* определяли молекулярный вес боковых цепей при помощи метода [5]. Из данных табл. 4 следует, что привитые сополимеры одинакового химического состава имеют боковые цепи разного молекулярного веса, если они были получены из раствора НЦ разной концентрации. Так, например, молекулярный вес боковых цепей в дисперсиях, содержащих 49% ПАН, полученных при полимеризации мономера из 11%-ных растворов НЦ равен 32 000, а в дисперсиях, полученных из 16%-ных растворов НЦ при том же содержании ПАН, молекулярный вес боковых цепей равен уже 50 000, т. е. молекулярный вес боковых цепей выше у сополимеров, полученных при полимеризации из более концентрированных растворов НЦ. Разный молекулярный вес боковых цепей при одинаковом химическом составе свидетельствует о разной частоте цепей. Для однозначного объяснения найденных закономерностей требуются дополнительные исследования.

Рис. 1. Изменение вязкости дисперсий модифицированной нитроцеллюлозы (НЦ) в зависимости от исходной концентрации, в растворах которой были получены дисперсии; концентрация дисперсии 20%, содержание ПАН 50% (1); концентрация дисперсии 17%, ПАН — 42% (2)

Можно предположить, что разная структура привитых сополимеров [6], присутствующих в том или ином количестве в дисперсиях, будет определять физико-химические свойства материала. Действительно, изуче-



лярный вес боковых цепей при помоши метода [5]. Из данных табл. 4 следует, что привитые сополимеры одинакового химического состава имеют боковые цепи разного молекулярного веса, если они были получены из раствора НЦ разной концентрации. Так, например, молекулярный вес боковых цепей в дисперсиях, содержащих 49% ПАН, полученных при полимеризации мономера из 11%-ных растворов НЦ равен 32 000, а в дисперсиях, полученных из 16%-ных растворов НЦ при том же содержании ПАН, молекулярный вес боковых цепей равен уже 50 000, т. е. молекулярный вес боковых цепей выше у сополимеров, полученных при полимеризации из более концентрированных растворов НЦ. Разный молекулярный вес боковых цепей при одинаковом химическом составе свидетельствует о разной частоте цепей. Для однозначного объяснения найденных закономерностей требуются дополнительные исследования.

Таблица 2

Конверсия акрилонитрила в растворах нитратцеллюлозы

Концентрация НЦ, %	Соотношение полимера и мономера в исходной смеси						
	1 : 0,5	1 : 0,75	1 : 1	1 : 1,25	1 : 1,5	1 : 2	1 : 3
8	—	—	—	—	66	—	100
10	—	—	—	80	84	—	—
11,5	33	52	73	85	87	96	—
14	79	—	85,7	88	100	—	—
20	70	94	100	—	—	—	—

ние вязкости дисперсий показало, что она зависит от структуры привитых сополимеров. На рис. 1 представлено изменение вязкости систем от исходной концентрации НЦ, в растворах которой происходила полимеризация. Как видно из кривых, вязкость линейно возрастает с увеличением концентрации НЦ от 8 до 20% как для систем, содержащих 42% ПАН (кривая 1), так и для систем с содержанием 50% ПАН (кривая 2).

\* Для удобства содержание привитого сополимера характеризуется концентрацией ПАН.

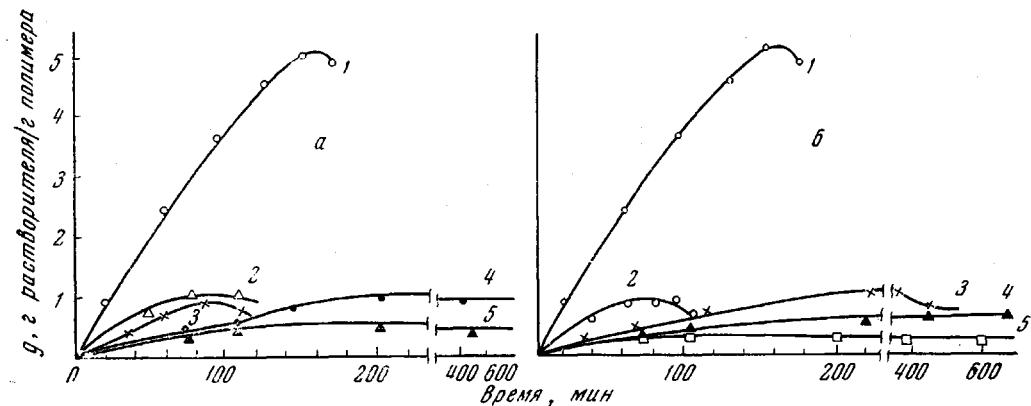


Рис. 2. Кинетика набухания НЦ:

1 — исходной; модифицированной ПАН (%): 2 — 21 (а) и 22 (б); 3 — 37; 4 — 43; 5 — 49 (а) и 50 (б). Системы получены при полимеризации из 11%-ного (а) и 16%-ного (б) растворов НЦ

Известный интерес представляло исследование набухания пленок, сформированных из дисперсий с различным содержанием ПАН. На рис. 2 дана зависимость количества поглощенного растворителя от времени для систем, полученных из 11- и 16%-ных растворов НЦ. Видно, что по мере увеличения содержания ПАН количество поглощенного растворителя уменьшается для обеих систем. Из этих данных также следует, что большое содержание ПАН приводит к ограничению набухания материала. Ограниченнное набухание материала при высоком содержании ПАН свидетельствует о структурировании системы. Большую склонность к структурированию проявляют системы, содержащие более длинные цепи привитого сополимера.

На рис. 3 приведены данные об изменении прозрачности пленок. Из кривых 1 и 2 видно, что не только концентрация привитых сополимеров [3], но и структура их оказывают существенное влияние на пропускание света материалом. В системе, где привитые цепи более длинные (рис. 3, кри-

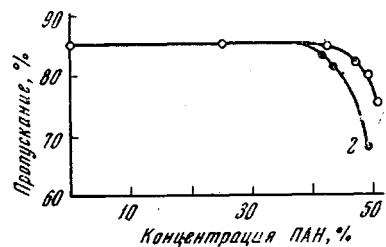


Рис. 3. Прозрачность пленок в зависимости от концентрации ПАН  
Система получена при полимеризации из 11%-ных (1) и 16%-ных растворов НЦ (2)

Таблица 3

Содержание ПАН в дисперсиях

Концентрация нитратцеплюзии, %	Соотношение полимера и мономера в исходной смеси						
	1 : 0,5	1 : 0,75	1 : 1	1 : 1,25	1 : 1,5	1 : 2	1 : 3
8	—	—	—	—	50	—	75
10	—	—	42	50	55	—	—
11,5	14	28	43	50	56	65,3	—
14	28	—	46	52,2	60	—	—
20	25	42	50	—	—	—	—

вия 2), прозрачность материала уменьшается значительно сильнее с увеличением содержания ПАН, чем в системе с более короткими цепями (кривая 1).

Исследование морфологии тонких пленок под электронным микроскопом, проведенное ранее [3], свидетельствовало об упорядочении структуры нитратцеллюлозы в присутствии привитого сополимера ПАН. Было установлено, что с увеличением концентрации ПАН структурные образования постепенно усложняются от пачек до фибрилл и сферолитов. В на-

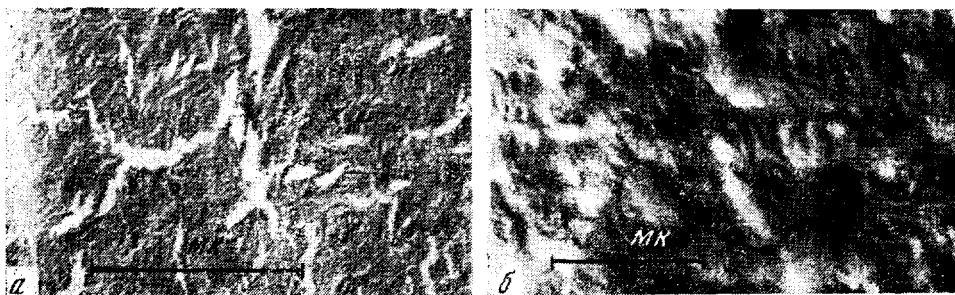


Рис. 4. Микрофотографии структуры пленок модифицированной НЦ с содержанием 50% ПАН

Система получена при полимеризации из 11%-ных (а) и 16%-ных растворов НЦ (б)

стоящей работе приводятся сведения, полученные при исследовании структуры тонких пленок двух дисперсий одинакового химического состава, но различающихся строением привитых сополимеров. Пленки формировали из 0,015%-ных растворов в диметилформамиде при 60°. Было установлено, что при одинаковом содержании ПАН (например, 47%) в плен-

Таблица 4

Результаты анализа продукта полимеризации и характеристика привитого сополимера

Концентрация НЦ в %, в раст- ворах которой протекала поли- меризация	Содержание ПАН в дис- персиях, %	Концентрация азота после экстрагирования		Количество связанной НЦ, %	Молекулярный вес боковых цепей привитого сополимера (по вязкости)
		ацетоном (в осадке)	кипячение в 60%- ном ZnCl (в растворе)		
11	26	—	0	19	14 580
16	28	—	—	18,5	19 000
11	43	16,5	—	19	30 000
16	43	16,7	0	20	37 000
11	49	19	0	19	32 000
16	50	18,5	0	20	51 000

ках, содержащих привитой сополимер с более короткими и частыми цепями (при полимеризации из 11%-ного раствора НЦ), образуются более простые структуры — пачки и фибриллы (рис. 4, а). В пленках с более длинными цепями привитого сополимера, полученных из 16%-ного раствора НЦ, характерными являются более сложные сферолитоподобные структуры (рис. 4, б).

Прививка АН приводит к увеличению жесткости полимерной системы, в связи с этим испытания адгезионных свойств пленок модифицированной нитратцеллюлозы проводили в присутствии пластификатора (алкидная смола 135, взятая в количестве 100% по отношению к сухому остатку и 20% дибутилфталата). Из приведенных на рис. 5 данных видно, что работа отрыва пленок, модифицированных ПАН, во всех случаях выше, чем в немодифицированных. Более высокое значение работы отрыва наблюдается для материала, полученного из дисперсий, привитые сополимеры ко-

торого имеют более короткие боковые цепи (полимеризация в 11%-ных растворах нитратцеллюлозы).

На основании полученных данных можно полагать, что адгезионная связь осуществляется в значительной степени боковыми более полярными цепями привитых полимеров, причем более предпочтительными являются цепи более короткие и частые с некоторой оптимальной длиной, причину этого нужно, очевидно, искать в характере надмолекулярных структур (8). Результаты данной работы показывают, что характер надмолекулярных структур определяется молекулярным весом боковых цепей. Как видно из рис. 4 и ранее проведенных работ [3, 7], надмолекулярные структуры усложняются с увеличением содержания ПАН в системе. Адгезионная связь пленкообразователя с подложкой, по-видимому, более прочная в системах, надмолекулярные структуры которых характеризуются пачками и фибриллами.

Полученные данные показывают, что для использования модифицированной НЦ в качестве лакокрасочных покрытий наибольший интерес представляют дисперсии с максимальным содержанием привитого сополимера, так как вязкость дисперсий при этом значительно уменьшается. Однако в связи с тем, что прозрачность пленок и другие свойства ухудшаются, с увеличением концентрации привитого сополимера, необходимо выбрать материал с некоторым оптимальным его содержанием. На основании полученных результатов наиболее целесообразным можно считать использование дисперсий, полученных при полимеризации АН в 11%-ных растворах НЦ с концентрацией ПАН в них от 43 до 46%.

## Выводы

1. Показано, что в процессе радикальной полимеризации мономера в растворах полимера разной концентрации получаются привитые сополимеры одинакового химического состава с разной длиной и частотой боковых цепей.

2. Дисперсные системы одинакового химического состава, отличающиеся разным строением привитых сополимеров, обладают различными физико-химическими свойствами (вязкостью, прозрачностью пленок, стойкостью к растворителям, надмолекулярными структурами, адгезией).

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 VI 1967

## ЛИТЕРАТУРА

- Э. И. Бродова, П. И. Зубов, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, А. М. Смирнова и др., Авт. свид. СССР 810563/28-72, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 1.
- П. И. Зубов, А. М. Смирнова, Т. В. Райкова, Высокомолек. соед., 7, 1344, 1965.
- А. М. Смирнова, Н. М. Блохина, Т. В. Райкова, З. Е. Шешенина. Сб. Механизм пленкообразования, изд-во «Наука», 1966, стр. 161.
- П. И. Зубов, А. Т. Сажаровский, М. С. Дыльков, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 2, 48.
- А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1965.

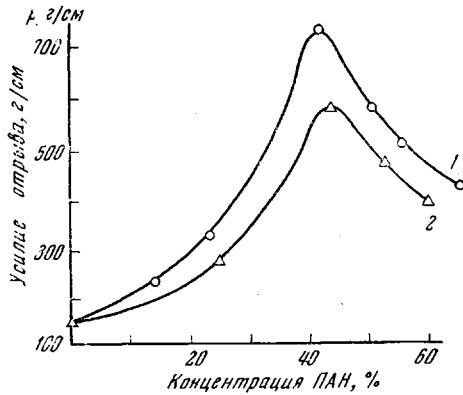


Рис. 5. Изменение адгезии модифицированной НЦ с увеличением содержания ПАН

Система получена из 11%-ных (1) и 14%-ных растворов НЦ (2)

6. A. Dondos, P. Rempp and H. Benoit, J. Chim. Phys., **62**, 821, 1965; Sadron, Pure Appl. Chem., **4**, 347, 1962.
  7. A. M. Смирнова, П. И. Зубов, Т. В. Райкова, Г. А. Китаева, З. Е. Шепенина, Высокомолек. соед., **B10**, 170, 1968.
  8. Б. П. Штаркман, С. С. Воюцкий, В. А. Каргин, Сб. Адгезия полимеров, изд-во «Наука», 1963, стр. 61.
- 

## MODIFICATION OF NITRATCELLULOSE WITH GRAFTED POLYACRYLONITRILE

*P. I. Zubov, A. M. Smirnova, E. I. Brodova,  
T. V. Ratkova, N. M. Blokhina*

### Summary

Radical polymerization of acrylonitrile (AN) in nitratecellulose (NC) solutions has been studied. Polymerization results in rising of graft-copolymer amounting to 20% of nitratecellulose. Homopolymer is not formed. Polymerization of AN in NC solutions of different concentrations give graft-copolymers of different length and number of side chains at equal chemical composition. Viscosity of dispersions, film transparency, swelling and other properties depend on structure of graft-copolymer molecules.

---