

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 7

УДК 541.64+661.728+678.744

**СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ  
С ЗАДАННОЙ ДЛИНОЙ БОКОВОЙ ЦЕПИ \***

*C. A. Волгина, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин*

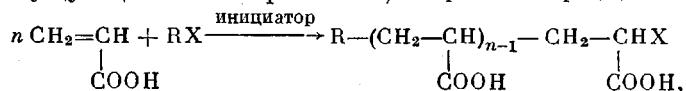
Одной из важнейших задач в области синтеза привитых сополимеров является разработка методов, позволяющих получать привитые сополимеры с заранее заданной длиной боковых цепей, так как при одном и том же среднем составе продукта свойства привитого сополимера могут зависеть от числа и коэффициента полимеризации цепей привитого компонента.

При использовании для синтеза привитых сополимеров метода инициирования полимеризации мономера А макрорадикалом полимера Б получение продуктов с определенной длиной боковых цепей представляет большие трудности. Эти трудности могут быть устранены, если синтезировать привитые сополимеры взаимодействием концевых групп полимера А с реакционноспособными группами макромолекул полимера Б. Длина боковых цепей в полученном привитом сополимере определяется молекулярным весом полимера А. При использовании этого метода задача синтеза привитых сополимеров с заранее определенной длиной боковых цепей сводится к получению полимера, содержащего реакционноспособные концевые группы, определению его коэффициента полимеризации и взаимодействию с реакционноспособными группами второго полимера.

Для синтеза полимеров с реакционноспособными концевыми группами нами использовалась реакция передачи цепи на растворитель при свободнорадикальной полимеризации винильных мономеров с образованием полимеров низкого молекулярного веса — так называемая реакция теломеризации [1].

Реакция теломеризации была применена нами для синтеза полимеров акриловой кислоты (АК) с коэффициентом полимеризации ниже 100, содержащих на конце молекулы подвижный атом галоида. Полученные продукты были использованы для синтеза привитых сополимеров целлюлозы с полиакриловой кислотой (ПАК). Теломеризация АК в присутствии галоидсодержащих теломеров до настоящего времени не описана.

Теломеризацию АК осуществляли в среде различных реагентов, обрывающих растущую цепь полимера — HCl, CCl<sub>4</sub> или CBr<sub>4</sub> по схеме:

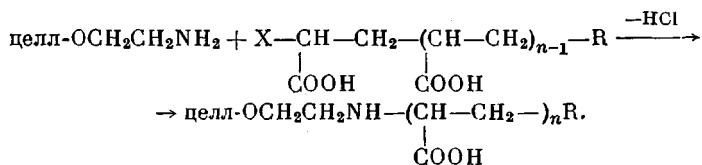


где X = Cl, Br; R = H, CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub>.

\* 176-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Было исследовано влияние различных факторов на коэффициент полимеризации и выход теломеров.

Во второй части работы была исследована возможность присоединения полученных теломеров АК к целлюлозе с образованием привитых сополимеров. Как видно из приведенной схемы, полученные теломеры содержат на одном из концов макромолекулы атом галоида, который находится в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе и поэтому должен обладать высокой реакционноспособностью. Эти концевые группы были использованы нами для алкилирования  $\beta$ -аминооксиэтилцеллюлозы по схеме:



Как видно из приведенной схемы, продуктом реакции является привитый сополимер целлюлозы и ПАК.

### Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены результаты, полученные при использовании в качестве телогенов HCl (реакцию осуществляли в растворах мономера в концентрированной соляной кислоте) и CCl<sub>4</sub>. В качестве инициатора применяли перекись бензоила. Коэффициент полимеризации ( $n$ ) продукта определяли по содержанию хлора.

Таблица 1

**Теломеризация акриловой кислоты в присутствии HCl и CCl<sub>4</sub>**  
(100°, продолжительность реакции 4 часа, инициатор — перекись бензоила (0,5 % от веса мономера))

Телоген	Молярное соотношение мономер : телоген	Концентрация мономера в исходной смеси, %	Выход теломера, % от веса мономера	Содержание Cl, %	Средний коэффициент полимеризации, $n$
CCl <sub>4</sub>	1:5,6	7,9	97,2	2,17	90
То же	1:9,4	4,76	92,2	2,24	86
"	1:14,3	3,2	88,3	2,61	73
HCl	1:3,9	33	50	6,9	7

Как видно из приведенных данных, значение  $n$  при осуществлении реакции теломеризации в присутствии HCl значительно ниже, чем при проведении реакции в среде CCl<sub>4</sub>, несмотря на более низкую концентрацию АК при использовании CCl<sub>4</sub>. Выход теломера в присутствии CCl<sub>4</sub> близок к теоретическому, а при проведении реакции в присутствии HCl на образование теломера расходуется  $\sim 50\%$  исходного мономера. Это объясняется протеканием в присутствии HCl побочной реакции присоединения HCl к АК с образованием  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты [2]. Выход  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты при теломеризации составил 31,5 %, от веса мономера. Другим недостатком проведения реакции в присутствии соляной кислоты является трудность выделения теломера из образующегося вязкого раствора или студня (см. методическую часть).

Приведенные в табл. 1 результаты показывают, что изменение в широких пределах соотношения мономер : телоген при проведении реакции в присутствии CCl<sub>4</sub> не приводит к существенному изменению среднего коэффициента полимеризации получаемого продукта. При повышении температуры реакции от 100 до 140° (молярное соотношение мономер : телоген

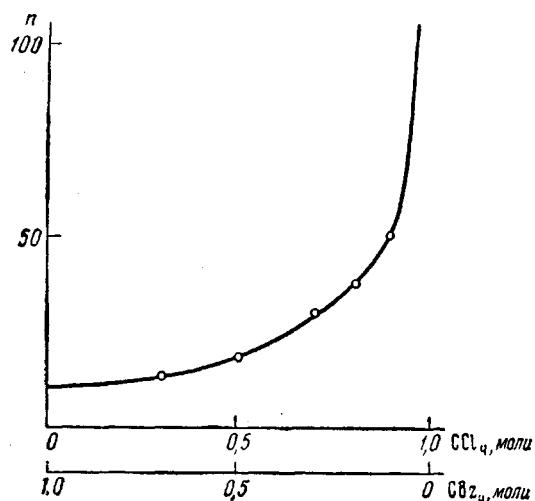
1 : 14,3, продолжительность реакции 4 часа, перекись бензоила — 0,5% от веса мономера) коэффициент полимеризации также заметно не изменяется. При повышении температуры в указанном интервале выход теломера снижается. Так, при 100° образуется 124% теломера от веса АК, а при 140° не более 90%. Это, вероятно, объясняется быстрым распадом инициатора при высоких температурах, приводящим к повышению концентрации свободных радикалов в реакционной смеси и их быстрому расходу на побочные реакции рекомбинации или диспропорционирования [3].

Значительно понизить коэффициент полимеризации теломеров, образующихся в присутствии  $\text{CCl}_4$  не удалось и путем изменения концентрации инициатора. Следовательно, при осуществлении реакции в среде  $\text{CCl}_4$  регулировать коэффициент полимеризации продукта в широких пределах не удается.

При проведении дальнейших опытов в качестве телогена был использован  $\text{CBr}_4$ , в котором атом галоида обладает большей подвижностью, чем в  $\text{CCl}_4$ . Теломеризацию в присутствии  $\text{CBr}_4$  осуществляли при температурах ниже 100°, так как при более высоких температурах наблюдалось разложение  $\text{CBr}_4$  с выделением свободного брома. Ввиду ограниченной растворимости  $\text{CBr}_4$  в АК, реакцию в большинстве случаев проводили в присутствии бензола в качестве разбавителя (табл. 2).

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что при использовании в качестве телогена  $\text{CBr}_4$  коэффициент полимеризации получаемых продуктов значительно ниже, чем при теломеризации в присутствии  $\text{CCl}_4$ .

Особенно наглядно более высокая активность  $\text{CBr}_4$  в реакции передачи цепи, по сравнению с  $\text{CCl}_4$ , видна из данных, полученных при теломериза-



Зависимость коэффициента полимеризации теломера от соотношения  $\text{CCl}_4 : \text{CBr}_4$  в смеси телогенов.

Условия реакции: температура 68°, продолжительность реакции 2 часа, концентрация АК 12,5 вес. %, разбавитель — бензоль. При проведении теломеризации в  $\text{CCl}_4$  в отсутствие  $\text{CBr}_4$  коэффициент полимеризации полученного теломера составляет ~100

ли в присутствии бензола в качестве разбавителя (табл. 2).

Таблица 2

Теломеризация акриловой кислоты в присутствии  $\text{CBr}_4$  при повышенных температурах  
(Инициатор — перекись бензоила, 0,5% от веса мономера)

№ Опыт	Молярное соотношение телоген : мо- номер	Концентрация мономера в исходной смеси, %	Темпера- тура, °С	Продолжи- тельность реакции, часы	Содержа- ние Br, %	Средний коэффициент полимериза- ции, $n$
1	1:1,3	33,0	100	4	20,15	18
2	1:7	25,0	80	3	11,07	35
3	1:2,3	20,0	68	2	20,80	17
4	1:1,53	16,6	68	2	26,54	12,8
5	1:1,15	12,5	68	2	27,28	12,2

Примечание. В опытах 2—5 в реакционную смесь добавляли бензол в качестве разбавителя.

ции АК в смесях этих двух телогенов (см. рисунок). Добавление к  $\text{CCl}_4$  даже небольших количеств  $\text{CBr}_4$  значительно снижает коэффициент полимеризации полученного теломера. Изменение соотношения  $\text{CBr}_4$  и  $\text{CCl}_4$  в реакционной смеси позволяет изменить значение  $n$  получаемого теломера от 12 до 50.

Высокая подвижность атомов галоида в молекуле  $\text{CBr}_4$  позволила осуществить теломеризацию при  $20^\circ$ . В этом случае в качестве инициатора использовали окислительно-восстановительную систему перекись бензоила — диметиланилин (табл. 3).

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, при теломеризации при  $20^\circ$  удается в широких пределах регулировать коэффициент полимеризации получаемого теломера, изменения только соотношение телоген : мономер и сохраняя остальные параметры процесса без изменения. Полученные теломеры с  $n$  от 7 до 100 растворяются в воде, метаноле, диоксане, диметилформамиде, пиридине.

Была исследована возможность получения простых эфиров целлюлозы, используя реакционноспособные атомы галоида, находящиеся на конце молекулы полученных полимеров. С этой целью щелочную целлюлозу обрабатывали водными растворами хлорсодержащих теломеров при температурах от 20 до  $80^\circ$  в течение 6 час. и затем тщательно промывали водой. Была исследована также возможность взаимодействия пиридиновых растворов бромсодержащих теломеров с целлюлозой, инклюдированной пиридином, при  $90^\circ$  в течение 10 час. Однако таким путем не удалось получить продуктов с повышенным содержанием карбоксильных групп. По-видимому, это объясняется интенсивным протеканием побочной реакции омыления подвижных атомов галоида в щелочной среде, в то время как реакция образования простого эфира значительно замедляется ввиду малой подвижности относительно больших молекул теломера.

В дальнейших опытах для синтеза привитого сополимера были использованы введенные в макромолекулу целлюлозы первичные алифатические аминогруппы, которые, как известно, легко присоединяют галоидалкилы. Аминогруппы в макромолекулу целлюлозы вводили обработкой аминоэтилсерной кислотой. Для синтеза привитого сополимера использовали  $\beta$ -аминооксиэтилцеллюлозу, содержащую 1,65% N, что соответствует  $\gamma = 19$ , и теломер с  $n = 13$  ( $\text{Br} = 26\%$ ). Реакцию проводили в среде диметилформамида, растворяющего теломер, при  $75^\circ$  в течение 20 час. Содержание карбоксильных групп в полученном продукте составляло 2%, что соответствует содержанию в полученном привитом сополимере 3,2% ПАК. Следовательно, в примененных нами условиях в реакцию аминоцеллюлозы с теломером вступает лишь незначительная часть аминогрупп исходной  $\beta$ -аминооксиэтилцеллюлозы, что, вероятно, объясняется затрудненностью диффузии молекул теломера в целлюлозный материал, нерастворимый в реакционной среде.

### Методическая часть

**Теломеризация АК в присутствии  $\text{HCl}$ .** 20 г (0,277 моля) АК, 40 г (0,372 моля) конц. соляной кислоты ( $d = 1,17$ ) и 0,1 г перекиси бензоила нагревали в запаянной ампуле емкостью 100  $\text{мл}$  при  $100^\circ$ . После нагревания в течение 4 час. образовывался вязкий сироп. Полученный продукт сушили в вакууме и затем экстрагировали бензолом. Нерастворимая в бензоле фракция представляла собой продукт,

Таблица 3  
Теломеризация акриловой кислоты в среде  $\text{CBr}_4$  в присутствии окислительно-восстановительной системы перекись бензоила — диметиланилина

( $20^\circ$ , продолжительность реакции 40 мин., разбавитель — бензоль, концентрация перекиси бензоила — 0,5 вес. %, концентрация диметиланилина — 0,8 вес. %)

Молярное соотношение телоген : мономер	Концентрация мономера в исходной смеси, %	Содержание Br, %	Средний коэффициент полимеризации, $n$
1:2,3	25	5	81
1:4,6	25	10,2	41
1:7	34,5	8,85	45
1:14	37	15,2	25

содержащий 6,9% Cl, что соответствует среднему коэффициенту полимеризации  $n = 7$ .

Теломеризация АК в присутствии  $\text{CCl}_4$ . 3 г (0,042 моля) АК, 90 г (0,585 моля)  $\text{CCl}_4$  и 0,015 г перекиси бензоила нагревали в запаянной ампуле емкостью 120 мл при 100° в течение 4 час. Продукт реакции выпадал в осадок, который очищали от не вступивших в реакцию  $\text{CCl}_4$  и АК высушиванием в вакууме при 20° и 10 мм до постоянного веса. Выход теломера 2,65 г; содержание хлора в продукте 2,61%.

Теломеризация АК в присутствии  $\text{CBr}_4$ . В трехгорловую колбу емкостью 30 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 16 г (0,048 моля)  $\text{CBr}_4$ , 4 г (0,055 моля) АК вместе с растворенной в ней перекисью бензоила (0,04 г). Затем в колбу при перемешивании добавляли 12 г бензола для растворения твердого  $\text{CBr}_4$ . В полученный раствор процеживали в течение 30 мин. ток аргона, затем нагревали реакционную смесь до 68° в течение 2 час. при постоянном токе аргона и перемешивании. Полученный осадок теломера очищали от  $\text{CBr}_4$  и АК экстракцией бензolem в аппарате Сокслета. Содержание брома в продукте составляло 26%.

Алкилирование  $\beta$ -аминооксиэтилцеллюлозы теломерами АК. 11,5 г теломера АК, полученного в присутствии  $\text{CBr}_4$  по приведенной выше методике, растворяли в 150 мл абсолютного диметилформамида при 20°. 0,5 г  $\beta$ -аминооксиэтилцеллюлозы, полученной по методике [4], содержащей 1,65% N, что соответствует  $\gamma = 19$ , обрабатывали раствором теломера при 75° в течение 20 час. в запаянной ампуле емкостью 200 мл. Продукт многократно промывали метанолом для растворения удержанного теломера, затем концентрированным водным аммиаком, снова метанолом и горячей водой. Содержание COOH-групп в полученном привитом сополимере составило 2%, что соответствует 3,2% ПАК.

## Выводы

1. Предложен новый метод синтеза привитых сополимеров с заранее заданной длиной боковых цепей путем взаимодействия реакционноспособных групп исходного полимера с концевыми группами молекул привитого теломера.

2. Получены теломеры акриловой кислоты с коэффициентом полимеризации от 7 до 100, содержащие концевые реакционноспособные атомы галоида. Исследованы некоторые закономерности протекания реакции теломеризации акриловой кислоты в присутствии  $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CBr}_4$ .

3. Получен привитый сополимер целлюлозы с полиакриловой кислотой с коэффициентом полимеризации боковых цепей, равным 13, взаимодействием теломера акриловой кислоты с  $\beta$ -аминооксиэтилцеллюлозой. Полученный привитый сополимер содержит 3,2% полиакриловой кислоты.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
15 VII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Cadogan, D. Hey, Quart. Rev., 8, 308, 1954; P. X. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Химич. наука и пром-сть, 2, 2, 1957.
2. C. Moigne, M. Murat, L. Tamier, Compt. rend., 172, 1267, 1921; цит. по П. Вацулику, Химия мономеров, Изд. ин. лит., 1960, стр. 408.
3. Г. В. Овакимян, М. А. Беспрозванный, А. А. Беэр, Химич. наука и пром-сть, 2, 13, 1957.
4. W. A. Reeves, F. D. Guthrie, Text. Res. J., 23, 522, 1953.

## PREPARATION OF ACRYLIC ACID TELOMERS AND THEIR UTILIZATION IN THE SYNTHESIS OF CELLULOSE-POLYACRYLIC ACID COPOLYMERS WITH PREDETERMINED SIDE CHAIN LENGTHS

S. A. Volgina, Yu. G. Kryazhev, Z. A. Rogovin

### Summary

A new method has been proposed for the synthesis of graft copolymers with predetermined side chain lengths, by reaction of the functional groups of the initial polymer with the end groups of the grafted on telomer molecules. Telomers of acrylic acid with polymerization coefficients of from 7 to 100 and reactive halide terminuses have been prepared. Some correlations in the telomerization of acrylic acid in the presence of  $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_4$  and  $\text{CBr}_4$  have been established. Copolymers of cellulose and polyacrylic acid with polymerization coefficients of the side chains equal to 13 have been synthesized by reaction of the acrylic acid telomer with  $\beta$ -aminohydroxyethylcellulose. The resultant graft copolymer contains 3,2% of polyacrylic acid.