

обрывающих рост цепи, а вероятность рекомбинации растущих макрорадикалов должна превышать вероятность обрыва цепи по реакциям диспропорционирования, передачи цепи и т. п.

Метод полимеризации, сопровождаемой полирекомбинацией, открывает ряд новых возможностей в области синтеза полимеров. Нами этот метод был использован для введения ароматических ядер в главную цепь винильных полимеров. С этой целью в качестве источника свободных радикалов были использованы окислительно-восстановительные системы: соль бисдиазония бензидия — Fe^{2+} или Ti^{3+} .

Ранее Берлин и сотрудники [1] при полирекомбинации радикалов, образующихся в аналогичной системе, получили полиазофенилен. Соль бисдиазония мы вносили в 5—30%-ный водноглицероловый раствор акрилонитрила, метакриловой кислоты или метилметакрилата в соотношении 1 моль на моль мономера. Затем добавляли восстановитель. При комнатной температуре реакция обычно заканчивалась в течение 1—5 мин. Выход полимера достигал 280% от веса винильного соединения. Исследования растворимости, элементарного состава, ИК-спектров и спектров ЭПР показывают, что полученные продукты не являются смесью полиазофенилена и винильного гомополимера, а представляют собой сополимеры винильного мономера, содержащие в главной цепи фениленовые ядра. Исследования в этой области продолжаются.

Поступило в редакцию
14 VI 1965

Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.

POLYMERIZATION ACCOMPANIED BY POLYRECOMBINATION

Yu. G. Kryazhev, E. F. Semenova

S u m m a r y

Using the method of polymerization accompanied by polyrecombination the new vinyl polymers with aromatic rings in main chain were obtained.

УДК 541.64+661.728.89

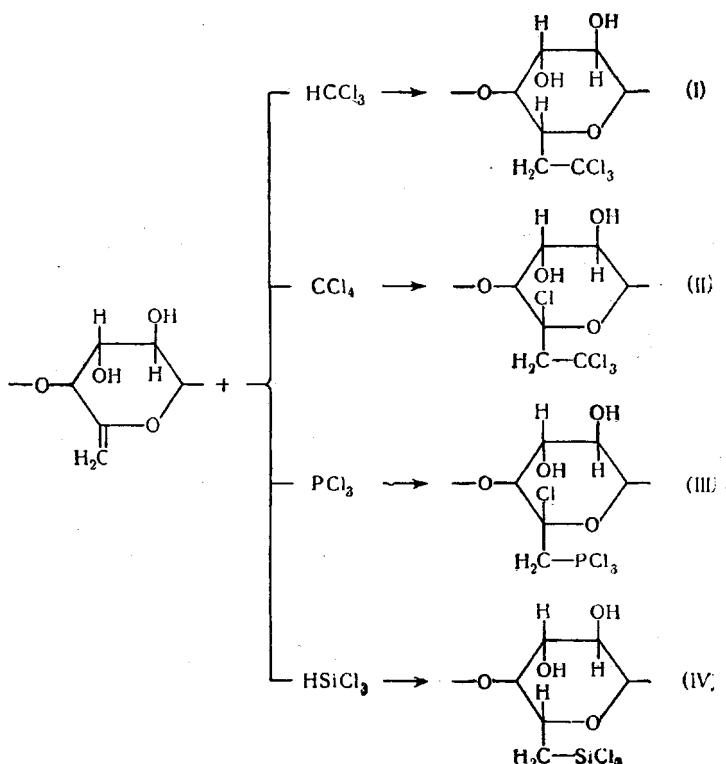
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Глубокоуважаемый редактор!

До последнего времени для модификации целлюлозы использовались реакции этерификации, алкилирования, нуклеофильного замещения и привитой сополимеризации. Использование других методов превращения, известных для низкомолекулярных соединений, позволит расширить возможности получения новых производных целлюлозы.

Известно, что в определенных условиях может быть осуществлено протекающее по радикальному механизму присоединение некоторых веществ (CHCl_3 ; CCl_4 ; PCl_3 ; HSiCl_3 и др.) по двойной углерод-углеродной связи [1—4].

Для синтеза новых типов производных целлюлозы нами впервые была использована реакция радикального присоединения по двойной связи, находящейся в молекуле модифицированной целлюлозы. В качестве исходного продукта был применен 5,6-целлюлозеен [5]. Реакции радикального присоединения протекали по следующей схеме:



Реакции проводили в гетерогенной среде, в атмосфере сухого аргона, при 30—65°, при облучении УФ-светом или в присутствии перекисей (перекись бензоила, третичного бутила и др.).

Впервые получены новые производные целлюлозы: 6-С-дезокси-6-трихлорметилцеллюлоза (I) ($\text{Cl} = 7\%$, $\gamma = 15$), 5-хлор-6-С-дезокси-6-трихлорметилцеллюлоза (II) ($\text{Cl} = 10\%$, $\gamma = 20$), 5-хлор-6-С-дезокси-6-дихлорангидрид целлюлозофосфиновой кислоты (III) ($\text{P} = 2,64\%$, $\gamma = 25$), 6-С-дезокси-6-трихлорсилилцеллюлоза (IV) ($\text{Si} = 2,5\%$), $\gamma = 21$).

В настоящее время проводятся дальнейшие исследования возможности использования реакции радикального присоединения для синтеза новых производных целлюлозы.

Поступило в редакцию
21 VI 1965

Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1626, 1945; **68**, 154, 1946; **69**, 1100, 1947.
2. M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1864, 1945.
3. W. Barr, O. O. De Ree, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2916, 1947.
4. M. Kharasch, E. Jensen, W. Urry, Science, **102**, 128, 1945.
5. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 369.

THE NOVEL METHOD OF CELLULOSE DERIVATIVES SYNTHESIS

D. G. Dimitrov, L. S. Gal'braikh, Z. A. Rogovin

Summary

For synthesis of cellulose desoxyderivatives at the first time the radical addition reaction was used. By the conversion of 5,6-celluloseen 6-C-desoxy-6-trichlormethylcellulose, 5-chlor-6-C-desoxy-6-trichlormethylcellulose, dichloride of 5-chlor-6-C-desoxycellulosephosphinic acid, 6-C-desoxy-6-trichlorsilylcellulose with the substitution degree corresponding to $\gamma = 15—20$ were prepared.